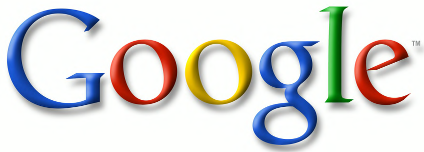


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

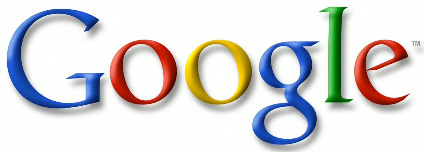
Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/



Over dit boek

Dit is een digitale kopie van een boek dat al generaties lang op bibliotheekplanken heeft gestaan, maar nu zorgvuldig is gescand door Google. Dat doen we omdat we alle boeken ter wereld online beschikbaar willen maken.

Dit boek is zo oud dat het auteursrecht erop is verlopen, zodat het boek nu deel uitmaakt van het publieke domein. Een boek dat tot het publieke domein behoort, is een boek dat nooit onder het auteursrecht is gevallen, of waarvan de wettelijke auteursrechttermijn is verlopen. Het kan per land verschillen of een boek tot het publieke domein behoort. Boeken in het publieke domein zijn een stem uit het verleden. Ze vormen een bron van geschiedenis, cultuur en kennis die anders moeilijk te verkrijgen zou zijn.

Aantekeningen, opmerkingen en andere kanttekeningen die in het origineel stonden, worden weergegeven in dit bestand, als herinnering aan de lange reis die het boek heeft gemaakt van uitgever naar bibliotheek, en uiteindelijk naar u.

Richtlijnen voor gebruik

Google werkt samen met bibliotheken om materiaal uit het publieke domein te digitaliseren, zodat het voor iedereen beschikbaar wordt. Boeken uit het publieke domein behoren toe aan het publiek; wij bewaren ze alleen. Dit is echter een kostbaar proces. Om deze dienst te kunnen blijven leveren, hebben we maatregelen genomen om misbruik door commerciële partijen te voorkomen, zoals het plaatsen van technische beperkingen op automatisch zoeken.

Verder vragen we u het volgende:

+ *Gebruik de bestanden alleen voor niet-commerciële doeleinden* We hebben Zoeken naar boeken met Google ontworpen voor gebruik door individuen. We vragen u deze bestanden alleen te gebruiken voor persoonlijke en niet-commerciële doeleinden.
+ *Voer geen geautomatiseerde zoekopdrachten uit* Stuur geen geautomatiseerde zoekopdrachten naar het systeem van Google. Als u onderzoek doet naar computervertalingen, optische tekenherkenning of andere wetenschapsgebieden waarbij u toegang nodig heeft tot grote hoeveelheden tekst, kunt u contact met ons opnemen. We raden u aan hiervoor materiaal uit het publieke domein te gebruiken, en kunnen u misschien hiermee van dienst zijn.
+ *Laat de eigendomsverklaring staan* Het "watermerk" van Google dat u onder aan elk bestand ziet, dient om mensen informatie over het project te geven, en ze te helpen extra materiaal te vinden met Zoeken naar boeken met Google. Verwijder dit watermerk niet.
+ *Houd u aan de wet* Wat u ook doet, houd er rekening mee dat u er zelf verantwoordelijk voor bent dat alles wat u doet legaal is. U kunt er niet van uitgaan dat wanneer een werk beschikbaar lijkt te zijn voor het publieke domein in de Verenigde Staten, het ook publiek domein is voor gebruikers in andere landen. Of er nog auteursrecht op een boek rust, verschilt per land. We kunnen u niet vertellen wat u in uw geval met een bepaald boek mag doen. Neem niet zomaar aan dat u een boek overal ter wereld op allerlei manieren kunt gebruiken, wanneer het eenmaal in Zoeken naar boeken met Google staat. De wettelijke aansprakelijkheid voor auteursrechten is behoorlijk streng.

Informatie over Zoeken naar boeken met Google

Het doel van Google is om alle informatie wereldwijd toegankelijk en bruikbaar te maken. Zoeken naar boeken met Google helpt lezers boeken uit allerlei landen te ontdekken, en helpt auteurs en uitgevers om een nieuw leespubliek te bereiken. U kunt de volledige tekst van dit boek doorzoeken op het web via `http://books.google.com`

L Soc 3061.25.3 Bound
MAR 6 1906



Harvard College Library

FROM

Transferred from
Astronomical Observatory

L Soc 3061.25.3

Koninklijke Akademie van Wetenschappen
te Amsterdam.

VERSLAG

VAN DE



GEWONE VERGADERINGEN

DER

WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van 24 December 1904 tot 22 April 1905.

DEEL XIII
(2de GEDEELTE)

AMSTERDAM
JOHANNES MÜLLER.
Mei 1905.

Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

VERSLAG

VAN DE

GEWONE VERGADERINGEN

DER

WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van 28 Mei 1904 tot 22 April 1905.

DEEL XIII

AMSTERDAM
JOHANNES MÜLLER.
Juni 1905.

١١٤٩/2.2

3601
ac/c

Koninklijke Akademie van Wetenschappen
te Amsterdam.

VERSLAG

VAN DE

GEWONE VERGADERINGEN

DER

WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van 24 December 1904 tot 22 April 1905.

DEEL XIII
(2de GEDEELTE)

AMSTERDAM
JOHANNES MÜLLER.
Mei 1905.

Koninklijke Akademie van Wetenschappen
te Amsterdam.

VERSLAG

VAN DE

GEWONE VERGADERINGEN

DER

WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van 28 Mei 1904 tot 22 April 1905.

DEEL XIII

AMSTERDAM
JOHANNES MÜLLER.
Juni 1905.

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 24 December 1904.

Voorzitter: de Heer D. J. KORTEWEG.
Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

I N H O U D.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen is:

1°. Bericht van de Heeren H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN, RAUWENHOFF, SCHOUTE, KAMERLINGH ONNES, BAKHUIS ROOZEBOOM, E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN en HOLLEMAN, dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

2°. Missive van Z.Exc. den Minister van Binnenlandsche Zaken d.d. 3 December 1904 met het verzoek zoo mogelijk het antwoord te bespoedigen op zijne missive betreffende het botanisch congres te Weenen.

Aan den Minister is medegedeeld, dat geen der leden in de gelegenheid is het congres bij te wonen, maar dat der Akademie bekend is, dat de Heeren Dr. J. P. LOTSY en Dr. J. W. C. GOEDHART te Leiden en waarschijnlijk ook Dr. J. TH. VALETON het congres zullen bezoeken. Op het schrijven van het Bestuur van het Internationaal botanisch Congres, in de vorige vergadering medegedeeld, is op advies van de botanische leden geantwoord, dat de Akademie tot haar leedwezen niet zal kunnen gebruik maken van het recht, haar toegestaan, om een stem uit te brengen bij de besluiten op het genoemde Congres te nemen, daar geen van de leden der Akademie in de gelegenheid is het Congres bij te wonen.

3°. Circulaire omtrent de Wereldtentoonstelling in 1905 te Luik te houden. Voor kennisgeving aangenomen.

4°. Circulaire over eene nieuwe uitgave van de „Atlas international des nuages." Ter kennisneming van de leden neergelegd.

5°. Circulaire van het XVe Congres international de Médecine van 19—26 April 1906 te Lissabon te houden. Ter kennisneming van de leden neergelegd.

6°. Circulaire van het Comité géologique de Russie mededeelende het overlijden van den Heer A. MICHALSKI. Is met een brief van rouwbeklag beantwoord.

Voorts is er ingekomen een verhandeling van den Heer Dr. J. LORIÉ: „Beschrijving van eenige nieuwe grondboringen" VI. De Voorzitter heeft als Commissie voor de beoordeeling benoemd de Heeren J. M. VAN BEMMELEN en G. VAN DIESEN. Daar deze Commissie reeds gereed is brengt zij het volgende Verslag uit.

Geologie. — De Heer VAN BEMMELEN brengt ook namens den Heer VAN DIESEN het volgende Verslag uit over de Verhandeling van Dr. LORIÉ *„Beschrijving van eenige nieuwe grondboringen".*

Dr. LORIÉ geeft in deze verhandeling op nieuw (¹) de uitkomsten van zijn onderzoek van een zestiental boringen in de duinstreek bij den watervang van de Amsterdamsche Waterleiding, waarvan negen tot eene diepte van 100—165 M., en zes tot eene diepte van ± 40 M.; en ten slotte nog van eene boring van 175 M., tusschen Hilversum en Laren (nabij het pompstation Westerveld).

In het eerste gedeelte der verhandeling worden de verschillende grondlagen, die hij onderscheiden heeft, op de vroeger door hem gevolgde wijze beschreven, en de daarin gevonden fossielen en erratische gesteenten vermeld. Uit dat onderzoek wordt afgeleid dat onder het alluvium Eemlagen (het Eemstelsel zooals het door Prof. HARTING genoemd is) voorkomen, aanvangende op eene diepte van gemiddeld 23—25 M., en eindigende op een gemiddelde diepte van 50 M. Daaronder is in drie der diepe boringen de aanwezigheid van keileem goed gestaafd, en verder grinddiluvium gevonden.

In het tweede gedeelte geeft Dr. LORIÉ, op grond van zijne uitkomsten bij dit onderzoek en bij de talrijke vroeger door hem onderzochte boringeu in Nederland verkregen (ontleend aan 14 van zijne hier aangehaalde verhandelingen), eene kritische beschouwing van de vraagpunten, waarover meer of minder een meeningsverschil bestaat tusschen hem en andere onderzoekers, zooals Prof. DUBOIS en ook den Kapitein Ingenieur VAN DEN BROEK.

Die verschillen behoeven geene verwondering te baren. Want zij betreffen de vragen: Uit welken tijd is eene laag afkomstig, uit den ouderen of den jongereu ijstijd of den interglacialen tijd? Heeft er vóór of na dien tijd eene daling plaats gehad? Is eene laag daardoor aan de werking van het zeewater al of niet onttrokken? Behoort eene laag tot eene diepe geul die aangevuld is geworden? Beantwoordt eene laag soms aan eene strandvorming in het diluvium? Als schelpen en keitjes nevens elkander gevonden worden, moeten dan de schelpen of moeten dan de keitjes den doorslag geven bij de determinatie der laag als strandvorming of als diluvium? Bestaat eene laag al of niet uit bestanddeelen eener oudere laag, die door eene alluviale zee of door zoet water zijn omgewerkt? Welke kracht kan het water uitgeoefend hebben ter verplaatsing van erratische keien? enz. enz. Over het antwoord op al deze vragen kunnen de meeningen verschillen.

Dr. LORIÉ maakt nog op eene andere onzekerheid opmerkzaam,

(¹) Zie No. 32, 29, 25, 22, 16 der Mededeelingen van de Geol. Comm.

die het onderzoek van [illegible] slechts een enkel [illegible] of [illegible] gevonden, dan [illegible] de [illegible] dat [illegible] hoogere lagen door de [illegible].

De vraagpunten, die door Dr. Lorié [illegible] worden zijn deze. Komt de keileem op eene zekere diepte [illegible] voor in Noord-Holland? Welke [illegible] aan het voorkomen van schelpjes en keitjes [illegible]? Welke boven- en benedengrenzen [illegible] de lagen van het Eemstelsel? En moeten wij de [illegible] van het [illegible] in de keileem, de grove en de fijne afdeeling) aannemen?

Omtrent het eerste punt bestaat weinig of geen verschil, sinds Dr. Lorié thans ook bij deze boringen keileem in N.-Holland heeft aangetroffen. Het gaf hem aanleiding om de monsters leem uit vroegere boringen in N.-H. Diemerbrug, Alkmaar, Aalsmeer, IJmuiden, Sloten, Vogelenzang, nog eens nauwkeurig na te gaan, maar slechts één dier monsters kon als keileem beschouwd worden. Wat het tweede vraagpunt betreft, blijft hij bij zijne meening, dat, als genoegzame schelpjes aanwezig zijn, uit het daarnevens voorkomen van keitjes niet tot diluvium mag besloten worden, maar wel tot eene strandvorming, die zoowel in oudere als in jongere formatiën voorkomt. Wat aangaat het derde punt, terwijl Prof. Dubois de grenzen van het Eemstelsel zeer onbestemd acht, meent Dr. Lorié de bovenvermelde grenzen te mogen aannemen en geeft de meest kenschetsende schelpen daarin aan. Het vierde vraagpunt levert de meeste meening-verschillen op, doch deze laten zich moeielijk samenvatten. Wij vermelden slechts, dat volgens Dr. Lorié de gevonden lagen leeren dat er geen sprake is in deze streken van klei- of leemlagen die zich onafgebroken voortzetten. Het kan daarom niet in twijfel getrokken worden, dat de regenval in onmiddellijk verband staat met het water in den bodem, en wel tot eene diepte van meer dan 100 M. Deze beschouwing is van zeer veel belang voor het vraagstuk der watervoorziening uit de duinen.

Aan het slot komt eene Tabel voor, die een overzicht geeft van de grenzen en dus van de dikte der onderscheidene lagen, benevens eene terreinteekening en eene kaart der boorprofielen.

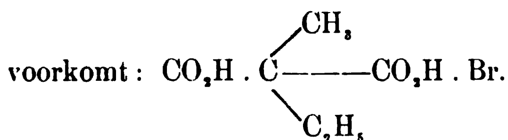
Aangezien deze verhandeling weder eene nieuwe bijdrage levert tot de kennis van de diepere lagen van onzen bodem, en daarin vele belangrijke vraagpunten besproken worden, zoo stellen wij aan de Afdeeling voor om de Verhandeling in hare Werken op te nemen, als No. 33 van de Mededeelingen verzameld door de Geologische Commissie.

Scheikunde. – De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM biedt eene mededeeling aan van den Heer S. TIJMSTRA Bz.: „*Over de door* W. MARCKWALD *uitgevoerde asymmetrische synthese van het optisch actieve valeriaanzuur.*"

(Mede aangeboden door den Heer J. M. VAN BEMMELEN.)

Zooals bekend is, heeft MARCKWALD [1]) onlangs actief valeriaanzuur gemaakt op eene wijze, die hem, naar hij meende, het recht gaf, deze synthese als de eerste zuiver asymmetrische te beschouwen. Tegen deze opinie verscheen reeds kort daarop een stuk van de hand der Heeren COHEN en PATTERSON [2]), waarin op grond der ionentheorie ontkend wordt, dat de synthese asymmetrisch zou zijn. Later heeft MARCKWALD [3]) zijn standpunt verdedigd op zoodanige wijze, dat eene verdere tegenspraak niet gevolgd is.

Waar nu de theoretische zijde der kwestie als opgelost beschouwd mocht worden, daar kwam het mij voor, dat, uit een experimenteel oogpunt beschouwd, de synthese wel voor eenige verbetering vatbaar zou zijn. MARCKWALD toch gaat uit van het methylaethylmalonzuur; hiervan wordt het zure brucinezout gemaakt, waarin nu een asymmetrisch koolstofatoom in de rest van het methylaethylmalonzuur voorkomt:



De beide mogelijke vormen zullen, door den invloed van het actieve brucine, niet in gelijke hoeveelheden ontstaan, en bij indampen der oplossing zal, daar hier eene omzetting tusschen de beide vormen door de ionisatie mogelijk is, zich slechts één zout afscheiden, omdat gedurende het uitkristalliseeren het evenwicht tusschen de beide vormen voortdurend hersteld wordt.

Het aldus verkregen actieve brucinezout wordt nu op 170° verhit, waardoor koolzuur afgesplitst en het brucinezout van methylaethylazijnzuur gevormd wordt. Daar deze afsplitsing van koolzuur uitsluitend of nagenoeg uitsluitend zich af zal spelen aan de vrije carboxylgroep, resulteert dus een brucinezout van actief methylaethylazijnzuur, d. i. van valeriaanzuur. Door aanzuren met verdund zwavelzuur, overdistilleeren met stoom en rectificeeren verkreeg

1) Ber. 37, 349.
2) Ber. 37, 1012.
3) Ber. 37, 1368.

MARCKWALD aldus een praeparaat, dat in de decimeterbuis eene draaiing vertoonde van $[\alpha]_D = -1^\circ.7$, hetwelk correspondeert met nog geen 10°/₀ l-valeriaanzuur. MARCKWALD schrijft deze slechte opbrengst aan actief materiaal toe aan de bij de afsplitsing van koolzuur gebruikte hooge temperatuur (170°), waarbij verspringingen niet uitgesloten zijn.

Het vraagstuk kwam mij voor, van te groot belang te zijn, om niet te trachten, door eene wijziging in de methode van werken aan te brengen, eene betere opbrengst aan actief valeriaanzuur te verkrijgen. Ik ging hierbij uit van het idee, dat het mogelijk zou moeten zijn, de temperatuur, waarbij het koolzuur wordt afgesplitst, aanzienlijk te verlagen, waardoor dan eene oorzaak voor atoomverspringingen uit den weg was geruimd.

Voor de voorloopige proeven over deze vraag gebruikte ik het methylaethylmalonzuur zelf, hetwelk bij 118° smelt, en waarvan in de literatuur wordt opgegeven, dat het bij 180° snel zijn koolzuur verliest. In het algemeen toch verliezen zuren, welke twee carboxylgroepen aan één koolstofatoom gebonden bezitten, bij verhitting boven hun smeltpunt koolzuur; men vindt evenwel zelden in de literatuur gevallen, waarbij deze temperatuur nader wordt aangegeven, en zeer dikwijls wordt, althans voor de laag smeltende stoffen, daarvoor de uniforme temperatuur van 170° à 180° genomen.

Het methylaethylmalonzuur nu werd in een buis, verbonden met een kwikbarometer en verder in verbinding staande met een kwikluchtpomp, in vacuo verhit op 130°, waarbij reeds vrij snelle ontleding optrad; de druk steeg hierbij boven 1 atmospheer. Reeds bij 100° heeft de ontleding plaats, wanneer men maar zorg draagt, voortdurend te evacueeren; de massa wordt hierbij eerst gedeeltelijk vloeibaar door het ontstane valeriaanzuur, en men kan nu duidelijk het koolzuur zich zien ontwikkelen aan de in de vloeistof nog gesuspendeerde vaste deeltjes van het methylaethylmalonzuur. Men kan dus niet spreken van een bepaald ontledingspunt van zuren met twee carboxylgroepen aan één koolstofatoom. De opgave, dat deze stoffen door verhitting boven hun smeltpunt koolzuur verliezen, is dus niet alleen zeer vaag, maar ook ten deele onjuist, daar het methylaethylmalonzuur ook in vasten toestand reeds CO_2 verliest.

Terwijl het echter dagen duurt, voordat het methylaethylmalonzuur bij gewonen druk en 100° ontleed is, is dit proces in eenige uren afgeloopen, wanneer voortdurend geëvacueerd wordt. Het eenvoudigst zou dit te verklaren zijn, wanneer men aannam dat deze ontleding een dissociatieverschijnsel is. Bij elke temperatuur zou dan eene bepaalde dissociatiespanning heerschen, en wanneer nu door

voortdurend evacueeren gezorgd wordt, dat een der ontledingsproducten telkens wordt weggevoerd, dan is het duidelijk, dat ten slotte alles ontleed moet worden. Het eenige verschil tusschen het hier beschreven verschijnsel en het klassieke voorbeeld van $Ca\,CO_3$ is dit, dat het nog niet gelukt is, om uit een zuur met een carboxylgroep door verhitten met koolzuur een zuur met twee carboxylgroepen te verkrijgen. Dit kan verklaard worden òf door de aanname van valsche evenwichten òf door de onderstelling, dat de snelheid van de wedervereeniging der ontledingsproducten uiterst gering is. Ik stel mij voor, over dit punt nadere onderzoekingen in te stellen.

Waar dus nu bewezen was, dat de ontledingstemperatuur van zuren met twee carboxylgroepen aan één koolstofatoom belangrijk verlaagd kan worden door drukvermindering, daar was het duidelijk, dat ook de synthese van het l-valeriaanzuur verbeterd zou kunnen worden door de koolzuurafsplitsing in vacuo te laten geschieden, althans wanneer de opvatting van MARCKWALD, dat n.l. de slechte opbrengst aan actief materiaal aan atoomverspringingen te wijten is, juist was [1]).

Ik heb nu het zure brucinezout van methylaethylmalonzuur onder voortdurend evacueeren verhit op 120°, dat is ver beneden zijn smeltpunt, 155°, en nadat de geheele massa taaivloeibaar geworden was en zich geen koolzuur meer ontwikkelde, het product in kokend water opgelost, de oplossing aangezuurd met verdund zwavelzuur, en het valeriaanzuur met waterdamp overgedestilleerd. Het destillaat werd met aether uitgeschud, de aetherische oplossing gedroogd, daarna de aether verdampt, en het achterblijvende valeriaanzuur gerectificeerd, waarbij het kookpunt 174°—176° werd gevonden. De draaiing hiervan werd bepaald op $[\alpha]_D = -4°.3$, wat correspondeert met 25,8 °/₀ l-valeriaanzuur. Het maakte geen verschil, wanneer ik van het distillaat de eerst of de laatst overgegane fractie nam.

Hiermee is dus de synthese van het l-valeriaanzuur aanzienlijk verbeterd, en het is mogelijk, de opbrengst aan actief zuur nog te verhoogen, door bij nog lagere temperatuur te werken, daar ik geconstateerd heb, dat reeds bij 100° het zure brucinezout van methylaethylmalonzuur een tamelijk groote ontledingsspanning bezit.

Amsterdam, Org. Chem. Lab.

---

[1]) Dat eene verlaging van temperatnur, waarbij het koolzuur wordt uitgedreven, alléén niet in staat is, de synthese te verbeteren, is gemakkelijk in te zien. De snelheid van de atoomverspringingen zou dan wel is waar sterk verminderd zijn, doch ook de snelheid der koolzuurafsplitsing, en het zou daardoor veel langer duren, voordat de stof geheel ontleed was. Het evacueeren dient dus hier alleen als versnelling van het ontledingsproces.

Scheikunde. De heer BAKHUIS ROOZEBOOM biedt namens den heer Dr. A. H. W. ATEN eene mededeeling aan: *„Over het stelsel pyridine en methyljodide.”*

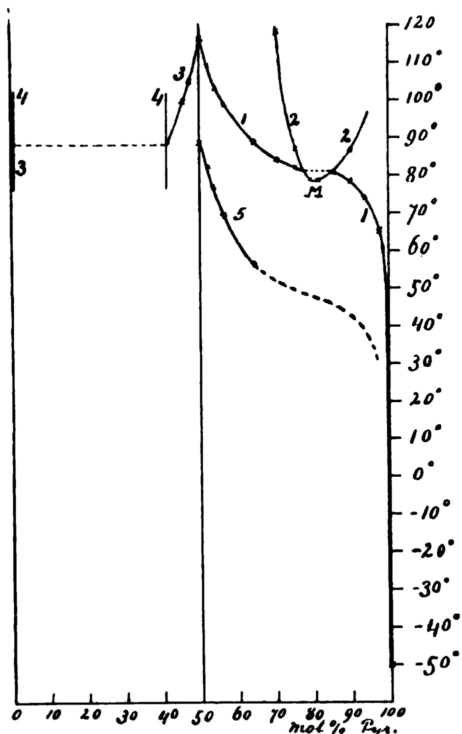
(Mede aangeboden door den Heer J. M. VAN BEMMELEN).

Onder de binaire stelsels die tot dusver in gasvormigen vloeibaren en vasten toestand bestudeerd zijn, komen ook vele voor, waarin chemische verbindingen optreden, uit de beide componenten gevormd. In de meeste dier gevallen waren die verbindingen van geringe stabiliteit, zoodat de condities van vorming en ontleding binnen een gemakkelijk bereikbaar gebied van temperaturen gelegen waren.

Bij de meer stabiele chemische verbindingen zijn echter die condities van gradueele vorming en ontleding minder gemakkelijk te bereiken. Toch belooft hunne studie een dieper inzicht in de veranderingen welke een stelsel ondergaat, wanneer daarin chemische verbinding tot stand komt. Bij de stelsels die zeer stabiele verbindingen vormen kan zoodanige vergelijking bij lagere temperatuur des te eer geschieden, omdat dan gewoonlijk de reactiesnelheden zoodanig verkleind zijn dat het stelsel naar willekeur bij aanwezigheid en bij afwezigheid der verbinding kan bestudeerd en deze beide gevallen derhalve kunnen vergeleken worden.

Een eerste voorbeeld, waarin dit althans ten deele bereikt kon worden, levert het stelsel pyridine en methyljodide. Deze beide stoffen kunnen zich verbinden tot eene quaternaire ammoniumverbinding $C_5H_5N.CH_3I$ welke vrij groote stabiliteit bezit. Bij 60° en hoogere temperatuur wordt deze verbinding in de mengsels der beide vloeistoffen snel gevormd, bij gewone temperatuur geschiedt die vorming vrij langzaam, bij afkoeling uiterst langzaam. Men zou dus ongetwijfeld uit de vloeibare mengsels bij snelle afkoeling naast elkaar vast pyridine (smpt.-50°) en vast methyljodide verkrijgen (smpt. beneden—80°). Al die vloeistofmengsels waarin nog geene verbinding zich gevormd heeft zijn bovendien homogeen.

Bewaart men echter de vloeibare mengsels eenigen tijd, dan wordt onder aanzienlijke warmteontwikkeling de verbinding gevormd en deze scheidt zich tot een van de temperatuur en de mengingsverhouding afhankelijk bedrag bij gewone temperatuur in vasten toestand af. Bij hoogere temperaturen kan zij echter aanleiding geven tot twee vloeistoflagen. Het merkwaardige gedrag dat zich daarbij vertoont wordt door nevensgaande figuur verduidelijkt, waarin de samenstelling der mengsels uitgedrukt is in molekuulprocenten pyridine.



Beschouwen wij eerst de rechter helft der figuur. Daarin is 1 de smelt- of oplosbaarheidslijn der verbinding, beginnende bij het smeltpunt der verbinding (117°) en voortloopende tot een eutectisch punt zeer nabij 't smeltpunt van pyridine, daar bij lagere temperaturen de verbinding zeer weinig in pyridine oplosbaar is.

De lijn 1 is echter bij 81° van 77.5—85.5 mol. °/₀ pyridine onderbroken, naardien tusschen beide concentraties geene homogene vloeistof bestaanbaar is. Lijn 2 sluit namelijk met zijne beide takken, die in M samenkomen een ontmengingsgebied in, dat naar hoogere temperatuur zich wijder uitstrekt. De gesmolten verbinding is dus ook slechts beperkt mengbaar met pyridine. Eerst beneden M, 78°, heerscht totale mengbaarheid. Dit punt is echter weder alleen te bereiken wanneer de vaste verbinding zich niet afscheidt, hetgeen tijdelijk gemakkelijk te verwezenlijken is.

In de linkerhelft der figuur treffen wij nagenoeg dezelfde reeks van verschijnselen aan; 3 is hier de oplosbaarheidslijn, 4 de beide takken der ontmengingslijn. Het ontmengingsgebied is hier zeer groot, bij 88 van ± 0.5 tot 41 mol. °/₀ pyridine, terwijl geene verandering bij hoogere temperatuur kon geconstateerd worden, en derhalve ook geen kritisch mengpunt bekend is.

De lijn 5 is de oplosbaarheidslijn van een metastabielen vorm der vaste verbinding. Deze kon echter alleen bij overmaat van pyridine gedeeltelijk worden bepaald. Bij grooter overmaat trad de stabiele vorm te gemakkelijk op. Ware de lijn voort te zetten geweest dan zou zij in onderscheiding van 1 continu moeten zijn, omdat zij geheel beneden het mengpunt M gelegen is.

Aan de zijde der mengsels rijker aan CH_3I kon zij niet bepaald worden daar deze zeer langzaam kristalliseeren en dan treedt steeds de stabiele vorm op.

Het merkwaardigst resultaat van het onderzoek is echter wel dat twee vloeistoffen, die in alle verhoudingen mengbaar zijn, door de vorming

eener chemische verbinding twee stel coëxisteerende vloeistoffen geven kunnen. Bij de vorming van minder stabiele verbindingen is iets dergelijks nog nooit waargenomen, en de meer bekende stabiele verbindingen zijn uit dit oogpunt tot nog toe niet bestudeerd, gedeeltelijk ook daarom, omdat zoo dikwijls de vergelijking van verbonden en onverbonden vloeistoffen zoo moeielijk wordt door de groote verschillen tusschen de smeltpunten der componenten.

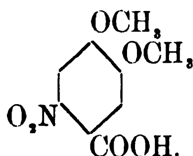
Het scherpe ontmoetingspunt der smeltlijnen 1 en 3 bij 117° en de sterke rijzing van het kookpunt na de verbinding (pyridine 116°, CH_3I 42°, verbonden vloeistof 270°) wijzen er op, dat ook in vloeibaren staat de verbinding zeker grootendeels ongedissocieerd is.

Wellicht hangt de partieele mengbaarheid dezer verbonden vloeistof met hare componenten ook wel samen met het feit dat de chemische natuur der verbinding zoo sterk van die der componenten afwijkt. Ook op dat punt is onze kennis echter thans uiterst gering.

Scheikunde. — De heer BAKHUIS ROOZEBOOM biedt eene mededeeling aan namens Dr. J. J. BLANKSMA: „*Over het trinitroveratrol*".

(Mede aangeboden door den Heer J. M. VAN BEMMELEN.)

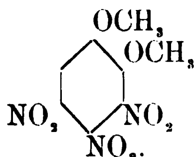
Vroeger[1]) is reeds medegedeeld, dat door nitratie van den dimenthylether van het 3.5 dinitropyrocatechine de dimethylether van het trinitropyrocatechine ontstaat. Daar de hier ingevoerde nitrogroep zoowel op de plaats 4 als op 6 kon zijn ingevoerd, was het noodig, de constitutie van dit lichaam nog te bepalen. De stof, die bij 146°—147° smelt, is identiek met het trinitroveratrol, dat reeds door TIEMANN en MATSMOTO[2]) is beschreven, en verkregen door nitratie van veratrol (dimethylether van pyrocatechine) of van veratrumzuur. TIEMANN en MATSMOTO hebben aangetoond, dat het veratrumzuur bij nitratie geeft nitroveratrol en nitroveratrumzuur. Later hebben ZINCKE en FRANCKE[3]) bewezen, dat het nitroveratrumzuur, ontstaan door nitratie van veratrumzuur, de volgende constitutie heeft:



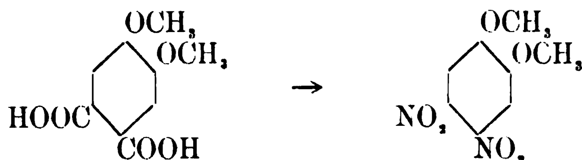
Nu geeft dit nitroveratrumzuur bij verdere nitratie met rookend

1) Recveil 23, 114.
2) Ber. 9, 937.
3) Ann. der. Chem. 293, 175.

salpeterzuur trinitroveratrol, zoodat de constitutie van het trinitroveratrol is

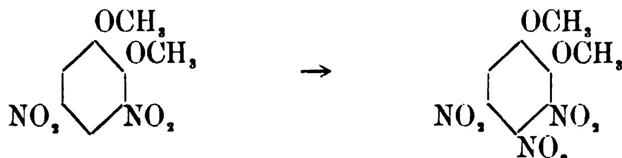


Ook het dinitroveratrol, dat bereid is door nitratie van veratrol [1]) en van het metahemipinezuur [2]) en dat derhalve aldus is gevormd



geeft bij verdere nitratie hetzelfde trinitroveratrol, waaruit ook weer volgt voor de constitutie van dat lichaam $C_6\,H(OCH_3)_2\,(NO_2)_3$ 1, 2, 3, 4, 5.

Nu is het trinitroveratrol, verkregen uit veratrol, identiek met dat uit den dimethylether van 3.5 dinitropyrocatechine; de smeltpunten zijn van beide stoffen gelijk; een mengsel van de beide stoffen vertoont geen smeltpuntsverlaging, terwijl door inwerking van alcoholische ammoniak of van methylalcoholische Na OCH_3 uit beide stoffen dezelfde reactieprodrukten worden verkregen. We zien dus, dat bij nitratie van 3.5 dinitroveratrol de nitrogroep tusschen de beide aanwezige nitrogroepen wordt ingevoerd.

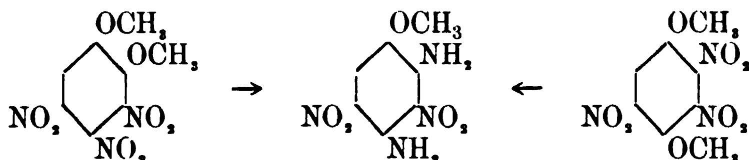


Tiemann en Matsmoto [3]) hebben reeds aangetoond, dat het trinitroveratrol gemakkelijk met alcoholische ammoniak inwerkt. Zij hebben echter, daar zij vermoedden, dat de beide OCH_3 groepen door NH_2 werden vervangen, het produkt dat bij deze reactie ontstaat, niet kunnen identificeeren.

Bij herhaling van de proef bleek mij, dat ammoniumnitriet optreedt, zoodat ook een der NO_2 groepen door NH_2 is vervangen. Het gevormde lichaam smelt bij 247° en is identiek met de later door Nietzki en Kurtenbacher [4]) verkregen verbinding welke ontstaat bij inwerking van alcoholische ammoniak op trinitrohydrochinondimethylether.

---

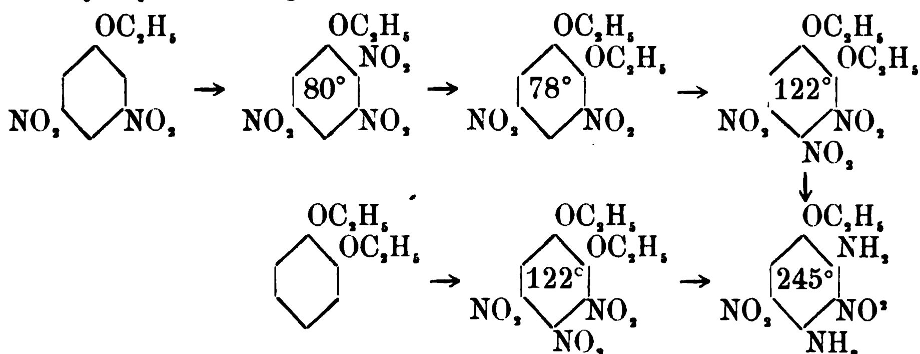
1) Brüggemann, Journ. f. prakt. Chem. (2). **53**, 252.
2) Rossin, Monatsh. f. Chem. **12**, 491. Heinisch, ibid. **15**, 229.
3) Ber. **9**, 937; **11**, 131.
4) Ber. **25**, 282.



Ook hieruit blijkt, dat in het trinitroveratrol de NO_2 groepen op de plaatsen 3, 4 en 5 staan.

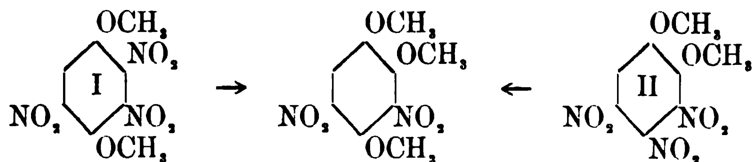
Behandelt men dit diamidoanisol met KOH dan verkrijgt men den monomethylether van het dinitrotrioxybenzol, een lichaam dat reeds door NIETZKI en KURTENBACHER is verkregen uit het zooeven genoemde inwerkingsproduct van trinitrohydrochinondimethylether en ammoniak.

Op geheel analoge wijze werd hetzelfde resultaat verkregen voor de oxyethylverbinding, aldus:



Dit laatste lichaam is reeds door NIETZKI [1]) verkregen door behandeling van trinitrohydrochinondiethylether met alcoholische ammoniak.

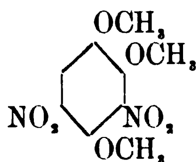
Hoewel hiermede de constitutie van het trinitroveratrol en van de trinitropyrocatechinediethylether wel voldoende scheen te zijn vastgesteld, heb ik toch nog getracht een bewijs bij te brengen door behandeling van deze stoffen met natriummethylaat of ethylaat. Men mocht toch verwachten, dat de volgende overgangen zouden optreden.



Behandelt men nu de trinitrohydrochinondimethylether (I) met Na OCH_3 in absolute methylalcohol dan ontstaat bij toevoeging van iedere droppel Na OCH_3-oplossing een bruine kleur, die bijna onmiddellijk weer verdwijnt. Na gedeeltelijke verdamping van den methylalcohol ontstaan kristallen, die bij 92° smelten; dit is volgens de analyse de trimethylether van het dinitrooxyhydrochinon

---

1) Ann. der Chem. **215**, 153.



Door alcoholische ammoniak worden in dit lichaam gemakkelijk twee OCH_3's door NH_2 vervangen en ontstaat hetzelfde dinitrodiamidoanisol als dat door alcoholische ammoniak uit trinitrohydrochinondimethylether wordt verkregen.

Het trinitroveratrol (II) gedraagt zich echter tegenover Na OCH_3 geheel anders. Voegt men aan de methylalcoholische oplossing natriummethylaat toe, dan ontstaat een paarsroode kleur, die eerst na eenige minuten op het waterbad verdwijnt, waarna de vloeistof geel wordt. Bij bekoeling zetten zich mooie gele kristallen af: sp. 152°. Deze kristallen worden door alcoholische ammoniak en door kali niet aangetast.

In de moederloog bevindt zich behalve Na NO_2 een weinig van een lichaam, dat misschien identiek is met dat uit de trinitrohydrochinondimethylether.

Ook door inwerking van cyaankalium op trinitroveratrol in methyl- of ethylalcoholische oplossing ontstaan fraaie kristallijne verbindingen, waarbij zoowel in methyl- als in ethylalcohol telkens twee verschillende stoffen optreden.

Het is waarschijnlijk, dat het trinitroveratrol (evenals andere nitrolichamen) eerst Na OCH_3 of KCN addeert, [1]) en dat daarna het additieprodukt door verdere omzetting aanleiding geeft tot de vorming der vermelde producten.

Dat de reactie hier een eenigszins ander verloop heeft dan gewoonlijk, moet vermoedelijk worden toegeschreven aan de aanwezigheid van drie nitrogroepen naast elkaar in de benzolkern. Ik hoop, dat een nadere studie hieromtrent iets meer zal leeren.

AMSTERDAM, Dec. 1904.

---

1) LORING JACKSON. Amer. Chem. Journ. **29**, 89, (1903).
LOBRY DE BRUYN. Rec. **23**. 47.

Scheikunde. — De Heer HOLLEMAN biedt eene mededeeling aan van den Heer J. BÖESEKEN over: „*De reactie van* FRIEDEL *en* CRAFTS".

Mede aangeboden door den Heer J. M. VAN BEMMELEN.

Zooals bekend is, heeft de reactie van FRIEDEL en CRAFTS niet altijd hetzelfde verloop. Nu eens blijken sporen van den katalysator voldoende te zijn om groote hoeveelheden van het gewenschte produkt te bereiden, dan weder zijn hoeveelheden van $^1/_{20}$ à $^1/_{10}$ molekuul op equimoleculaire hoeveelheden der te condenseeren produkten noodig. Bij zeer vele condensaties is het gebleken, dat minstens één mol. $AlCl_3$ vereischt wordt om een zoo hoog mogelijk rendement te verkrijgen.

Ook is deze reactie afhankelijk van tal van omstandigheden, die òf samenhangen met een secundaire werking van het aluminiumchloride (Recueil XXII p. 302) op een der bij de inwerking aanwezige stoffen, òf in verband staan met den aard dezer stoffen zelf.

Het komt mij voor, dat het aantal verschillende synthesen sedert de ontdekking der katalytische werking van 't aluminiumchloride groot genoeg is, om, door een eenigszins systematische beschouwing daarvan tot een verklaring van de oorzaak van dit afwijkend gedrag te kunnen komen.

Hierbij dient vooropgesteld te worden dat het aluminiumchloride alleen dan zijn werking kan uitoefenen, wanneer het in staat is het chloride (of anhydride) te activeeren; d. w. z. het moet òf vrij òf los gebonden in de reactie-massa aanwezig zijn.

Deze reactie-massa bevat behalve den katalysator (en eventueel een of ander verdunningsmiddel, zooals CS_2): A het chloride (of anhydride), B het benzolderivaat, C het gevormde produkt. Wanneer wij nu de bovengenoemde secundaire ontledingsverschijnselen buiten beschouwing laten dan kunnen zich de volgende gevallen voordoen:

I. Het aluminiumchloride verbindt zich met *geen* dezer stoffen of de verbindingen zijn bij de reactie-temperatuur geheel gedissocieerd.

Wij hebben dan te doen met de katalytische werking in den zuiversten vorm. Een spoor aluminiumchloride zal voldoende zijn om onbepaalde hoeveelheden A en B zich tot C te doen omzetten.

Dit is bijvoorbeeld het geval bij de chloreering (bromeering) van benzol bij gewone temperatuur. Wanneer men zorg draagt voor zorgvuldige droging der reageerende stoffen kan met 0,5 gram aluminiumchloride meer dan een kilogram chloor(broom)benzol bereid worden, zonder dat de hoeveelheid van den katalysator zichtbaar verminderd is.

Ook bij de bereiding van diphenylmethaan uit benzylchloride en benzol kan men met uiterst geringe hoeveelheden van den katalysator

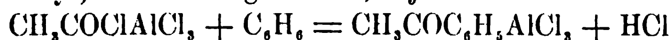
werken, wanneer men het sterkverdunde benzylchloride in een groote overmaat benzol laat vloeien en de reactie-massa van tijd tot tijd door versch benzol vervangt; toch kan men de ontleding van 't benzylchloride door den katalysator niet geheel voorkomen (Recueil XXIII p. 98).

II. Het aluminiumchloride verbindt zich met het chloride (A) tot een min of meer stevig additie-produkt.

Wanneer deze verbindingen zeer stabiel zijn, kan de reactie geheel uitblijven: het fosforoxychloride verbindt zich onder sterke warmte-ontwikkeling met een molekuul aluminiumchloride (CASSELMANN, Ann. 98 p. 220), dit produkt wordt *niet* door benzol of toluol aangegrepen. In de overige gevallen gaat de reactie wel door, en heeft dan een zeer gunstig verloop. Daar het aluminiumchloride zich eveneens met het gevormde produkt (C) vereenigt, is één molekuul van den katalysator op equimolekulaire hoeveelheden der componenten noodig en voldoende.

Hierbij zijn nu nog de volgende catagoriën te onderscheiden:

a. de katalysator is gebonden dicht bij de plaats waar de condensatie plaats heeft, d. i. bij alle synthesen van ketonen, sulfonen enz. uit de desbetreffende zuurchloriden, waar hij aan de carbonylgroep (sulfuryl) wordt vastgehouden, bijv.

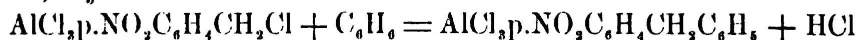


$$CH_3COClAlCl_3 + C_6H_6 = CH_3COC_6H_5AlCl_3 + HCl$$

(Recueil XIX p. 20).

Vermoedelijk moeten hier ook ondergebracht worden de synthesen van GATTERMANN B. 1897 p. 1622 waarbij uit CO en HCl de aromatische aldehyden worden opgebouwd en uit carbaminechloride ($ClCONH_2$) B. 1899 p. 1117 de amiden der aromatische carbonzuren worden gewonnen;

b. het aluminiumchloride is gebonden wel aan 't chloride, maar niet in de nabijheid van de plaats waar de condensatie plaats vindt, bijv.



$$AlCl_3p.NO_2C_6H_4CH_2Cl + C_6H_6 = AlCl_3p.NO_2C_6H_4CH_2C_6H_5 + HCl$$

(Recueil XXIII p. 103),

de katalysator is hier gebonden aan de nitrogroep.

III. Het aluminiumchloride vereenigt zich met het benzolderivaat (B) en niet of moeielijk met het chloride (A).

Hierbij kan de groep in het benzol, waarmede de katalysator zich verbonden heeft, de activiteit van de overige H-atomen vermeerderen (*a*) of verminderen (*b*).

a. In het eerste geval kan de reactie wel plaats hebben, zal echter sterk vertraagd zijn.

Zoo werkt anisol, dat een goed gekristalliseerd additie-produkt

vormt met aluminiumchloride, bij gewone temperatuur zoo goed als niet op tetrachloorkoolstof in; de chlooratomen van dit chloride komen blijkbaar niet onder den invloed van den gebonden katalysator.

Het benzylchloride, dat zeer heftig op benzol inwerkt, tast het anisol zoo langzaam aan, dat de snelheid der reactie bij gewone temperatuur kon gemeten worden (H. GOLDSCHMIDT, Central-Blatt 1903 II p. 820).

b. In het tweede geval heeft de reactie niet plaats. Nitrobenzol, aceto- en benzophenon, sulfobenzide enz. laten zich niet door $AlCl_3$ met koolstoftetrachloride, chloroform, methyleenchloride, chloorzwavel enz. condenseeren.

IV. Het aluminiumchloride vereenigt zich èn met het chloride (A) èn met het benzolderivaat (B).

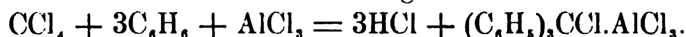
Dan zal het voornamelijk van den invloed der in het benzol aanwezige groepen afhangen of de condensatie al dan niet plaats vindt.

Terwijl nitrobenzol niet kan geacetyleerd of gebenzoyleerd worden, kunnen de nitroanisolen wel overgevoerd worden in de overeenkomstige acetylverbindingen.

Het gelukt niet om een tweede acetylgroep in acetophenon te brengen, daarentegen blijken het m. xylol, mesytileen, sym. triaethylbenzol en sym. durol ge*di*acetyleerd te worden, waarbij dan, zooals uit de experimenten blijkt (V. MEYER, B. 1895 p. 3212; B. 1896 p. 846; B. 1896 p. 2564; H. WEIL, B 1897 p. 1285) minstens twee molekulen van den katalysator worden verbruikt.

V. De katalysator vereenigt zich weinig of niet met het chloride (A) of 't benzolderivaat (B), wel met het gevormde produkt. Wanneer dit, zooals in de tot nog toe bekende gevallen een moleculaire verbinding is, zal er ook minstens één molekuul noodig zijn op één molekuul van 't chloride.

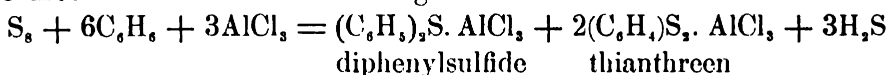
Het is mij gebleken dat één molekuul koolstoftetrachloride voor de vorming van 't triphenylmethaanchloride juist de moleculaire hoeveelheden aluminiumchloride noodig heeft:



$$CCl_4 + 3C_6H_6 + AlCl_3 = 3HCl + (C_6H_5)_3CCl.AlCl_3.$$

Eveneens verbruiken S_2Cl_2 en SCl_2 bij hunne condensatie met benzol een mol. van den katalysator.

Merkwaardig is in dit opzicht het gedrag van de zwavel zelf ten opzichte van benzol; door een onderzoek waarvan de détails elders zullen gepubliceerd worden, blijkt deze condensatie voorgesteld te moeten worden door het volgende schema:



$$S_8 + 6C_6H_6 + 3AlCl_3 = \underset{\text{diphenylsulfide}}{(C_6H_5)_2S.\,AlCl_3} + \underset{\text{thianthreen}}{2(C_6H_4)S_2.\,AlCl_3} + 3H_2S$$

Op één molekuul zwavel worden drie molekulen van den kata-

lysator opgenomen; het element zelf vereenigt zich niet met aluminiumchloride.

Zooals boven gezegd is, hebben wij hier alleen de gevallen besproken, waarbij zich geen secundaire werkingen voordoen of waar deze grootendeels kunnen voorkomen worden. Bij tal van synthesen is dit zeer moeielijk te verwezenlijken, vooral waar van chloriden wordt uitgegaan wier koolstofatoom, dat het chlooratoom draagt, ook nog waterstofatomen gebonden heeft (Recueil XXII p. 306), of waar waterstof en chloor aan naast elkander liggende koolstofatomen voorkomen (MOUNEYRAT, Bull. Soc. chim [3] 17 p. 797; [3] 19 p. 179, p. 407 en p. 554).

Hiertoe behooren alle synthesen van de homologen van 't benzol, waarbij dan nog de omstandigheid komt, dat, hoe meer alkylgroepen er in 't benzol treden, het des te gemakkelijker door 't aluminiumchloride wordt ontleed; daardoor worden de hoeveelheden van 't aluminiumchloride die noodig zijn grooter en voor elk gegeven geval verschillend. Om een beter inzicht te krijgen in de *eigenlijke katalytische* werking van 't aluminiumchloride zullen naar 't mij voorkomt deze laatste reacties een minder geschikt materiaal leveren dan de eerste vijf door mij genoemde categorieën. Deze zullen aan een systematisch, zoo mogelijk ook quantitatief onderzoek moeten worden onderworpen. Met experimenten in deze richting ben ik sedert eenigen tijd bezig; zij zullen gaandeweg worden gepubliceerd.

Assen, December 1904. *Labor. H. B. S. 5-jarige cursus.*

Graadmeting. — De Heer J. A. C. OUDEMANS biedt eene mededeeling aan van den Heer S. BLOK: „*De aansluiting van het driehoeksnet der eerste orde van Zuid-Sumatra aan dat van Sumatra's Westkust*".

(Mede aangeboden door den Heer J. P. VAN DER STOK).

I. *Korte beschrijving der driehoeksmetingen van Zuid-Sumatra en Sumatra's Westkust* [1]).

Einde 1896 werd op het station Langeiland *P* 68, een aanvang gemaakt met de hoekmetingen ter bepaling van het driehoeksnet der

[1]) Voor uitvoerige beschrijvingen wordt verwezen naar de verslagen van Dr. J. J. A. MULLER voorkomende in de verhandelingen der vergaderingen voor de internationale graadmeting (Vergaderingen van 1892, 1896 en 1903).

eerste orde, dat den grondslag moet leveren voor de topographische opneming van Zuid-Sumatra. Geleidelijk werden deze metingen van Java's Westkust uit over Straat Soenda heen voortgezet en onlangs op het station B[t] Gadang *P* 39, gelegen in het Gouvernement van Sumatra's Westkust, voltooid.

Het net bestaat uit één doorloopende ketting van driehoeken, die uitgaande van de driehoekszijde Langeiland *P* 68 — G[g] Radja Basa *P* 67 aansluit op de zijde G[g] Talang *P* 38 — B[t] Gadang *P* 39 van het net van Sumatra's Westkust.

Wel is deze aansluitingszijde slechts 17120 M. lang, daar de aansluiting op de langere driehoekszijde B[t] Poenggoeng Parang *P* 45 — G[g] Talang *P* 38 moest vervallen, toen gebleken was, dat de pilaar te B[t] Poenggoeng Parang, gebouwd tijdens de triangulatie van Sumatra's Westkust, zoodanig was beschadigd, dat zij voor dit doel niet meer was te bezigen.

Daar de ondervinding opgedaan bij de meting der basis te Padang ten behoeve van de triangulatie van Sumatra's Westkust, eene meting uitgevoerd met een stalen meetveer van 20 M. lengte, niet uitlokte om ook voor Zuid-Sumatra den grondslag voor de lengteafmetingen insgelijks met dit betrekkelijk primitieve meettoestel uit te voeren, en een instrument, dat nauwkeurige meting toeliet, niet ter beschikking stond, werd geene afzonderlijke basis gemeten, doch werd de lengte der eerste driehoekszijde door driehoeksmeting bepaald uitgaande van de beide driehoekszijden Batoe Hideung *P* 15 — G[g] Karang *P* 35 en G[g] Karang *P* 35 — G[g] Gede *P* 36 van het Javanet. Voor het Javanet waren toch 3 bases gemeten met het toestel van Repsold, dat in 1882 naar Europa was teruggezonden.

Voor de oriënteering van het Zuid-Sumatranet werden in 1897 op het station G[g] Dempoe *P* 71, in de Lampongsche Districten gelegen, breedte- en azimuthbepalingen uitgevoerd. De geographische lengten werden geteld ten opzichte van den meridiaan van 3° 15′ West van Batavia. Deze meridiaan, gaande ongeveer over het midden van Zuid-Sumatra, is zelf bepaald door de geographische lengte van het Java-station G[g] Karang *P* 35, zooals deze is vermeld in de V Abtheilung der Triangulation von Java bladz. 207.

Ter verkrijging van een grondslag voor de hoogtebepaling werden in 1897 en 1898 gedurende een jaar te Telok Betong peilschaalwaarnemingen gedaan en daaruit de gemiddelde stand van den zeespiegel in de Lampongbaai, het Lampongsch-peil, berekend. Dit peil werd door waterpassing naar de pilaar *T* 1559 te Telok Betong overgebracht en van daar door wederkeerige, doch niet-gelijktijdige trigono-

metrische hoogtemeting naar het punt der 1e orde Gg Betoeng *P* 70 [1]).

Wat de driehoeksmeting van Sumatra's Westkust betreft, de betrekkelijke primitiviteit van het basismeetinstrument, waarmede de basis van Padang lang ongeveer 4860 M., in 1883 driemaal is gemeten, werd boven reeds vermeld. De juiste lengte van de 20 M. lange stalen meetveer, die daarbij was gebezigd, was vóór en na de meting bepaald door er onder de noodige voorzorgen een 200 M. lange lijn, welker lengte door meting met het instrument van Repsold nauwkeurig bekend was, mede na te meten.

Breedte- en azimuthbepalingen dienende ter oriënteering van het net werden in 1883 uitgevoerd op het Westelijk uiteinde der basis. [2])

De geographische lengten werden gerekend ten opzichte van den meridiaan van Padang, gaande over het Westelijk uiteinde der basis en voorloopig aangenomen op 6° 26′ 42″ West van Batavia, een lengteverschil vroeger bepaald door overbrenging van tijdmeters.

Als grondslag voor de hoogten was aangenomen het Padangsch peil, de gemiddelde stand van den zeespiegel te Padang, afgeleid uit waarnemingen gedurende eenige maanden van 1874 gedaan. [3])

Voor de uitvoering der sterrekundige bepalingen, der hoek- en hoogtemetingen werd bij beide driehoeksmetingen gebruik gemaakt van 10-duims Universaal instrumenten uit de werkplaatsen van Pistor en Martins en van Wegener.

De kijker dezer instrumenten is excentrisch geplaatst; de aflezingen hebben voor elken cirkelrand plaats met twee micrometrische microscopen.

Behalve in het Padangsche basisnet, waar de methode der rondmetingen werd toegepast, werden de hoekmetingen uitgevoerd volgens de Schreiber'sche methode door zooveelmalige meting van alle hoekencombinatiën, dat het gewicht der op het station vereffende richting ongeveer 24 werd, het gewicht der éénmaal ingestelde richting als gewichtseenheid aangenomen.

Voor de trigonometrische hoogtemetingen werden wederkeerige, doch niet-gelijktijdige waarnemingen uitgevoerd; op elk station werden voor elk richtpunt zoo doenlijk 6 zenitshoeken onder zoo gunstig

[1]) In 1902 en 1903 werden ook te Benkoelen peilschaalwaarnemingen gedaan en het Benkoelensch peil bepaald, waarop later bij de vordering der secundaire meting zal worden aangesloten.

[2]) In 1896 werden ook op het station Tor Batoe na Goelang, *P* 62, breedte- en azimuthbepalingen gedaan.

[3]) In 1889 werd door peilschaalwaarnemingen te Siboga de gemiddelde stand der zee op ongeveer 350 K.M. afstand van Padang bepaald; bij aansluiting aan dat peil werd een verschil van 0,85 M. verkregen.

mogelijke omstandigheden gemeten. Met uitzondering van de eerste metingen op Sumatra's Westkust, waarbij van signalen gebruik werd gemaakt, werden bij alle metingen heliotropen als richtpunt gebezigd.

Aangaande de vereffeningen en berekeningen zij vermeld, dat in het net van Zuid-Sumatra, met uitzondering van den aansluitingsvijfhoek met Java, die volgens de methode der kleinste vierkanten werd vereffend, de vereffening plaats had door de sluitingsfout van elken driehoek gelijkelijk over de 3 hoeken te verdeelen, terwijl de berekening werd uitgevoerd in het platte vlak met overbrenging door middel van de Mercator-projectie volgens de methode van SCHOLS.

De vereffeningen in het net van Sumatra's Westkust vonden bij gedeelten plaats, alleen in het basisnet en in het Noordelijk gedeelte werd de methode der kleinste vierkanten toegepast, grootendeels werd een benaderingsmethode gebezigd. De berekeningen werden uitgevoerd op de ellipsoïde.

(1). De rechte afstand tusschen de basis van Simplak, waarop het net van Zuid-Sumatra berust, en die van Padang bedraagt ongeveer 850 K.M.; het geringst aantal driehoeken, waarmede de overbrenging van de lengte der zijde Poetri-Dago van het Simplaksche basisnet door een ketting naar de eerste driehoekszijde Gg Gadoet *P* 1 — Poelau Satoe *P* 2 van het net van Sumatra's Westkust is te verkrijgen, bedraagt 49.

(2). De rechte afstand der oriënteeringsstations Gg Dempoe en Westelijk basisuiteinde te Padang bedraagt ten naaste bij 700 K.M.; het geringst aantal driehoeken waarmede het azimut der zijde Gg Dempoe — Gg Tenggamoes op de eerste driehoekszijde van het net van Sumatra's Westkust door een ketting kan worden overgebracht, bedraagt 40.

(3). De rechte afstand tusschen Telok Betong en Padang, waar de peilschaalwaarnemingen zijn uitgevoerd bedraagt ruim 700 K.M.; het geringst aantal lijnen, waarlangs de overbrenging van de hoogte der pilaar te Telok Betong naar het zeestrand te Padang kan plaats hebben, bedraagt 24.

De gevonden verschillen zijn betrekkelijk zoo gering, dat hun ontstaan gereedelijk kan worden verklaard uit de ophooping van het groot aantal waarnemingsfouten en wat de hoogte boven het zeeoppervlak betreft bovendien uit de onregelmatigheden der refractie. Het verschil in de geographische breedten wijst niet op het bestaan van eene schietloodafwijking te Gg Dempoe ten opzichte van Padang.

Slechts wat het verschil in de lengte der aansluitingszijde betreft, wordt opgemerkt, dat een beter resultaat zoude te verwachten zijn

II. Middelbare fouten.

Aard der fouten.	Zuid-Sumatra	Sumatra's Westkust.	Aanteekeningen.
in de bepaling geographische breedte (1)	0".21	0".35	(1) ten behoeve van de oriënteering der netten.
» » » azimut nachtsignaal (1)	0".25	0".46	(2) bepaling uit 37 sluitingsfouten (zie de bijlage).
» het azimut der 1e driehoekszijde voor zoover voortspruitend uit de fouten van het basisnet	—	0".85	(3) bepaling uit 73 sluitingsfouten.
» den op het station vereffenhoek (gewicht 12).			(4) neemt men alleen in beschouwing de 10 driehoeken*), welke de eerste driehoekszijde langs den kortsten weg met de aansluitingszijde verbinden, dan wordt gevonden:
a uit de resultaten der stationsvereffeningen.	0".34	0".52 (1)	
b uit de sluitingsfouten der driehoeken volgens de formule $m = \sqrt{\frac{[xx]}{3n}}$	0".64 (2)	(3) 0".96 (4)	*a* 0."59. *b* 0".86.

III. Verschillen bij de aansluiting bevonden.

Aard der bepaling.		Zuid-Sumatra	Sumatra's Westkust	Verschil.	Aanteekeningen.
logarithmus der aansluitingszijde	(1)	4,2335135.7	4,2334948.0	187.7	eenheden van de 7e decimaal overeenkomende met ongeveer $\frac{1}{23000}$ van de lengte der zijde of met 43,2 m.M. pro K.M.
lengte » » »	(1)	17120.39 M	17119.65 M.	0.74 M.	
azimut » » »		247°26'18".07	247°26'13".13	4".94	
geographische breedte Gg. Talang	(2)	2°6'9".312 Z	2°6'8".699 Z.	0".613	gemiddeld 0".612
» » Bt. Gadang	(2)	2°9'43".165 Z	2°9'42".555 Z.	0".610	
hoogte boven zee Gg. Talang	(3)	1375.5 M	1376.7 M.	1.2 M.	gemiddeld 1.75 M.
» » » Bt. Gadang	(3)	281.8 M.	284.1 M.	2.3 M.	

geweest, wanneer voor de basismeting te Padang over een geschikter toestel had kunnen worden beschikt.

De verschillen zijn overigens van dien aard, dat zij voor het doel met de driehoeksmeting beoogd, het leveren van den grondslag voor eene topographische kaart, buiten beschouwing kunnen blijven.

*) Deze driehoeken komen onder de Nos. 1, 2, 16, 17, 35, 36, 43, 50, 51 en 52 voor op de bladzijden 603 en 604, Comptes Rendus des séances de la dixième conférence générale de l'association Géodésique internationale.

$$t \cos\varphi + t^3 \cos 3\varphi + \ldots = \frac{t(1-t^2)\cos\varphi}{1-2t^2\cos 2\varphi + t^4} \; (mod\, t < 1)$$

$$S = -\mathcal{E}_0\, e^{\frac{x}{2}\left(t-\frac{1}{t}\right)} \frac{(1-t^2)\cos\varphi}{1-2t^2\cos 2\varphi+t^4}.$$

Stelt men

$$R = \frac{\cos\varphi}{1-2t^2\cos 2\varphi+t^4}$$

dan is dus

$$S = -\mathcal{E}_0\, e^{\frac{x}{2}\left(t-\frac{1}{t}\right)} (1-t^2)\, R$$

of

$$\sum_{1.3}^{\infty} I_n \cos n\varphi = -\mathcal{E}_0\, e^{\frac{x}{2}\left(t-\frac{1}{t}\right)} (1-t^2)\, R.$$

Differentieert men nu deze vergelijking, dan komt

$$\sum_{1.3}^{\infty} n\, I_n(x) \sin n\varphi = \mathcal{E}_0\, e^{\frac{x}{2}\left(t-\frac{1}{t}\right)} (1-t^2) \frac{dR}{d\varphi}.$$

Vermenigvuldigt men verder deze vergelijking met $\frac{1}{\pi} \sin(\alpha \sin\varphi)\, d\varphi$ en integreert tusschen de grenzen 0 en π, dan wordt

$$\sum_{1.3}^{\infty} n\, I_n(x)\, I_n(\alpha) = \frac{1}{\pi}\mathcal{E}_0\, e^{\frac{x}{2}\left(t-\frac{1}{t}\right)} (1-t^2) \int_0^{\pi} \frac{dR}{d\varphi} \sin(\alpha \sin\varphi)\, d\varphi$$

$$= -\frac{\alpha}{\pi}\mathcal{E}_0\, e^{\frac{x}{2}\left(t-\frac{1}{t}\right)} (1-t^2) \int_0^{\pi} R \cos(\alpha\sin\varphi)\cos\varphi\, d\varphi.$$

Voor de verdere herleiding stellende

$$u = \int_0^{\pi} R\cos(\alpha\sin\varphi)\cos\varphi\, d\varphi$$

$$= \int_0^{\pi} \frac{\cos^2\varphi \cos(\alpha\sin\varphi)}{1-2t^2\cos 2\varphi + t^4}\, d\varphi$$

zoo is

$$\frac{du}{d\alpha} = -\int_0^{\pi} \frac{\cos^2\varphi \sin(\alpha\sin\varphi)}{1-2t^2\cos 2\varphi+t^4} \sin\varphi\, d\varphi$$

$$\frac{d^2u}{d\alpha^2} = -\int_0^\pi \frac{\cos^2\varphi \cos(\alpha \sin\varphi)}{1-2t^2\cos 2\varphi + t^4} \sin^2\varphi \, d\varphi.$$

Merkt men nu op dat

$$\sin^2\varphi = \frac{1-2t^2\cos 2\varphi + t^4}{4t^2} - \frac{(1-t^2)^2}{4t^2}$$

dan vindt men

$$\frac{d^2u}{d\alpha^2} = m^2 u - \frac{1}{4t^2}\int_0^\pi \cos^2\varphi \cos(\alpha \sin\varphi)\, d\varphi$$

waarin $m = \frac{1-t^2}{2t}$.

Vervangt men $\cos^2\varphi$ door $\frac{1+\cos 2\varphi}{2}$, dan herleidt men deze differentiaalvergelijking gemakkelijk tot

$$\frac{d^2u}{d\alpha^2} - m^2 u = -\frac{\pi}{8t^2}(I_0(\alpha) + I_2(\alpha))$$

$$= -\frac{\pi}{4t^2}\frac{I_1(\alpha)}{\alpha}.$$

Bepalen we nu de integraal dezer vergelijking, die voldoet aan de voorwaarden dat voor $\alpha = 0$

$$u = \int_0^\pi \frac{\cos^2\varphi \, d\varphi}{1-2t^2\cos^2\varphi + t^4} = \frac{\pi}{2(1-t^2)},$$

$$\frac{du}{d\alpha} = 0.$$

Men vindt dan

$$u = \frac{\pi}{4(1-t^2)}\left[e^{m\alpha} + e^{-m\alpha}\right] - \frac{\pi}{8t^2 m}\int_0^\alpha \frac{I_1(\beta)}{\beta} d\beta \left[e^{m(\alpha-\beta)} - e^{-m(\alpha-\beta)}\right]$$

en hiermede

$$\sum_{1.3}^{\infty} n\, I_n(\alpha)\, I_n(x) = -\frac{\alpha}{4}\,\mathcal{E}_0\left[e^{\frac{x-\alpha}{2}\left(t-\frac{1}{t}\right)} + e^{\frac{x+\alpha}{2}\left(t-\frac{1}{t}\right)}\right] +$$

$$+\frac{\alpha}{4}\int_0^\pi \frac{I_1(\beta)}{\beta} d\beta\, \mathcal{E}_0 \frac{1}{t}\left[e^{\frac{x-\alpha+\beta}{2}\left(t-\frac{1}{t}\right)} - e^{\frac{x+\alpha-\beta}{2}\left(t-\frac{1}{t}\right)}\right].$$

Merkt men nu op dat

$$t \cos \varphi + t^3 \cos 3\varphi + \ldots = \frac{t(1-t^2)\cos\varphi}{1-2t^2\cos 2\varphi + t^4} \quad (mod\, t < 1)$$

$$S = -\mathcal{E}_0 \, e^{\frac{x}{2}\left(t-\frac{1}{t}\right)} \frac{(1-t^2)\cos\varphi}{1-2t^2\cos 2\varphi+t^4}.$$

Stelt men

$$R = \frac{\cos\varphi}{1-2t^2\cos 2\varphi+t^4}$$

dan is dus

$$S = -\mathcal{E}_0 \, e^{\frac{x}{2}\left(t-\frac{1}{t}\right)} (1-t^2) R$$

of

$$\sum_{1.3}^{\infty} I_n \cos n\varphi = -\mathcal{E}_0 \, e^{\frac{x}{2}\left(t-\frac{1}{t}\right)} (1-t^2) R.$$

Differentieert men nu deze vergelijking, dan komt

$$\sum_{1.3}^{\infty} n\, I_n(x) \sin n\varphi = \mathcal{E}_0 \, e^{\frac{x}{2}\left(t-\frac{1}{t}\right)} (1-t^2) \frac{dR}{d\varphi}.$$

Vermenigvuldigt men verder deze vergelijking met $\frac{1}{\pi} \sin(a \sin\varphi)\, d\varphi$ en integreert tusschen de grenzen 0 en π, dan wordt

$$\sum_{1.3}^{\infty} n\, I_n(x)\, I_n(a) = \frac{1}{\pi} \mathcal{E}_0 \, e^{\frac{x}{2}\left(t-\frac{1}{t}\right)} (1-t^2) \int_0^{\pi} \frac{dR}{d\varphi} \sin(a \sin\varphi)\, d\varphi$$

$$= -\frac{a}{\pi} \mathcal{E}_0 \, e^{\frac{x}{2}\left(t-\frac{1}{t}\right)} (1-t^2) \int_0^{\pi} R \cos(a\sin\varphi)\cos\varphi\, d\varphi.$$

Voor de verdere herleiding stellende

$$u = \int_0^{\pi} R \cos(a \sin\varphi) \cos\varphi\, d\varphi$$

$$= \int_0^{\pi} \frac{\cos^2\varphi \cos(a\sin\varphi)}{1-2t^2\cos 2\varphi + t^4} d\varphi$$

zoo is

$$\frac{du}{da} = -\int_0^{\pi} \frac{\cos^2\varphi \sin(a\sin\varphi)}{1-2t^2\cos 2\varphi + t^4} \sin\varphi\, d\varphi$$

$$\frac{d^2 u}{da^2} = -\int_0^\pi \frac{\cos^2 \varphi \cos (a \sin \varphi)}{1-2\, t^2 \cos 2\varphi + t^4} \sin^2 \varphi \, d\varphi.$$

Merkt men nu op dat

$$\sin^2 \varphi = \frac{1-2\, t^2 \cos 2\varphi + t^4}{4\, t^2} - \frac{(1-t^2)^2}{4\, t^2}$$

dan vindt men

$$\frac{d^2 u}{da^2} = m^2\, u - \frac{1}{4\, t^2} \int_0^\pi \cos^2 \varphi \cos (a \sin \varphi)\, d\varphi$$

waarin $m = \frac{1-t^2}{2t}$.

Vervangt men $\cos^2 \varphi$ door $\frac{1 + \cos 2\varphi}{2}$, dan herleidt men deze differentiaalvergelijking gemakkelijk tot

$$\frac{d^2 u}{da^2} - m^2\, u = -\frac{\pi}{8t^2} (I_0 (a) + I_2 (a))$$

$$= - \frac{\pi}{4t^2} \frac{I_1 (a)}{a}.$$

Bepalen we nu de integraal dezer vergelijking, die voldoet aan de voorwaarden dat voor $a = 0$

$$u = \int_0^\pi \frac{\cos^2 \varphi \, d\varphi}{1-2\, t^2 \cos^2 \varphi + t^4} = \frac{\pi}{2\,(1-t^2)},$$

$$\frac{du}{da} = 0.$$

Men vindt dan

$$u = \frac{\pi}{4\,(1-t^2)} \left[e^{m\alpha} + e^{-m\alpha} \right] - \frac{\pi}{8\, t^2\, m} \int_0^\alpha \frac{I_1 (\beta)}{\beta} d\beta \left[e^{m(\alpha-\beta)} - e^{-m(\alpha-\beta)} \right]$$

en hiermede

$$\sum_{1.3}^{\infty} n\, I_n (a)\, I_n (x) = -\frac{a}{4} \mathcal{E}_0 \left[e^{\frac{x-\alpha}{2}\left(t-\frac{1}{t}\right)} + e^{\frac{x+\alpha}{2}\left(t-\frac{1}{t}\right)} \right] +$$

$$+ \frac{a}{4} \int_0^\pi \frac{I_1 (\beta)}{\beta} d\beta\, \mathcal{E}_0 \frac{1}{t} \left[e^{\frac{x-\alpha+\beta}{2}\left(t-\frac{1}{t}\right)} - e^{\frac{x+\alpha-\beta}{2}\left(t-\frac{1}{t}\right)} \right].$$

Merkt men nu op dat

$$e^{\frac{z}{2}\left(t-\frac{1}{t}\right)} = I_0(z) + t\, I_1(z) + t^2\, I_2(z) + \dots$$
$$- \frac{1}{t} I_1(z) + \frac{1}{t^2} I_2(z) - \dots$$

dan ziet men dat de residus zich gemakkelijk laten bepalen. Men vindt dan

$$\sum_{1.3}^{\infty} n\, I_n(a)\, I_n(x) = \frac{a}{4}\left[I_1(x-a) + I_1(x+a)\right] +$$
$$+ \frac{a}{4}\int_0^{x} \frac{I_1(\beta)}{\beta}\, d\beta\left[I_0(x-a+\beta) - I_0(x+a-\beta)\right]. \quad (1)$$

Uit dit resultaat kan nog een belangrijke betrekking afgeleid worden. Om dit te laten zien, gaan we

$$I_1(x-a) + I_1(x+a)$$

weer in eene reeks ontwikkelen.

Uit

$$I_1(x-a) = \frac{1}{\pi}\int_0^{\pi} \sin\varphi\, \sin(x \sin\varphi - a \sin\varphi)\, d\varphi$$

en

$$I_1(x+a) = \frac{1}{\pi}\int_0^{\pi} \sin\varphi\, \sin(x \sin\varphi + a \sin\varphi)\, d\varphi$$

volgt

$$I_1(x-a) + I_1(x+a) = \frac{2}{\pi}\int_0^{\pi} \sin\varphi\, \sin(x \sin\varphi)\cos(a \sin\varphi)\, d\varphi.$$

Schrijft men hierin

$$\sin(x \sin\varphi) = 2\, I_1 \sin\varphi + 2\, I_3 \sin 3\varphi + \dots$$

dan komt

$$I_1(x-a) + I_1(x+a) = \frac{4}{\pi} I_1(x)\int_0^{\pi} \sin^2\varphi\, \cos(a \sin\varphi)\, d\varphi$$
$$+ \frac{4}{\pi} I_3(x)\int_0^{\pi} \sin\varphi\, \sin 3\varphi\, \cos(a \sin\varphi)\, d\varphi$$
$$+ \frac{4}{\pi} I_5(x)\int_0^{\pi} \sin\varphi\, \sin 5\varphi\, \cos(a \sin\varphi)\, d\varphi$$
$$+ \dots$$

of daar

$$2\int_0^\pi \sin\varphi \sin(2n+1)\varphi \cos(a \sin\varphi)\,d\varphi =$$

$$=\int_0^\pi [\cos 2n\varphi - \cos(2n+2)\varphi] \cos(a\sin\varphi)\,d\varphi$$

$$= \pi\,[I_{2n}(a) - I_{2n+2}(a)]$$

$$= 2\pi \frac{d\,I_{2n+1}(a)}{da}$$

$$I_1(x-a) + I_1(x+a) = 4\left[I_1(x)\frac{dI_1}{da} + I_3(x)\frac{dI_3}{da} + I_5(x)\frac{dI_5}{da}\ldots\right].$$

Substitueert men hierin

$$a\frac{dI_n}{da} = n\,I_n(a) - a\,I_{n+1}(a)$$

dan komt eindelijk

$$I_1(x-a) + I_1(x+a) = \frac{4}{\pi}\sum_{1.3}^{\infty} n\,I_n(a)\,I_n(x) - 4\sum_{1.3}^{\infty} I_{n+1}(a)\,I_n(x).$$

Met deze vergelijking herleidt zich het gevonden resultaat (1) tot

$$\sum_{1.3}^{\infty} I_{n+1}(a)\,I_n(x) = \frac{1}{4}\int_0^\alpha \frac{I_1(\beta)}{\beta}\,d\beta\,[I_0(x-a+\beta) - I_0(x+a-\beta)] \quad (2)$$

Ontwikkelt men hierin

$$I_0(x-a+\beta) = I_0(x)\,I_0(a-\beta) + 2I_1(x)\,I_1(a-\beta) + 2I_2(x)\,I_2(a-\beta) + \ldots$$
$$I_0(x+a-\beta) = I_0(x)\,I_0(a-\beta) - 2I_1(x)\,I_1(a-\beta) + 2I_2(x)\,I_2(a-\beta) - \ldots$$

dan vindt men

$$\sum_{1.3}^{\infty} I_{n+1}(a)\,I_n(x) = \sum_{1.3}^{\infty} I_n(x)\int_0^\alpha I_n(a-\beta)\frac{I_1(\beta)}{\beta}\,d\beta$$

en bijgevolg, door de coëfficienten van $I_n(x)$ te vergelijken

$$I_{n+1}(a) = \int_0^\alpha I_n(a-\beta)\frac{I_1(\beta)}{\beta}\,d\beta. \;.\;.\;.\;.\;. \quad (3)$$

Met behulp dezer formule kunnen we aan de vergelijking (1) nog eene andere gedaante geven.

Immers volgens (3) is

$$I_1(x-\alpha) = \int_0^{x-\alpha} I_0(x-\alpha-\beta)\,\frac{I_1(\beta)}{\beta}\,d\beta$$

$$= -\int_0^{x-\alpha} I_0(x-\alpha+\beta)\,\frac{I_1(\beta)}{\beta}\,d\beta$$

$$I_1(x+\alpha) = \int_0^{x+\alpha} I_0(x+\alpha-\beta)\,\frac{I_1(\beta)}{\beta}\,d\beta$$

zoodat het tweede lid van (1) overgaat in

$$\frac{\alpha}{4}\left[-\int_0^{\alpha-x} I_0(x-\alpha+\beta)\,\frac{I_1(\beta)}{\beta}\,d\beta + \int_0^{x+\alpha} I_0(x+\alpha-\beta)\,\frac{I_1(\beta)}{\beta}\,d\beta\right]$$

$$+\frac{\alpha}{4}\left[\int_0^{\alpha} I_0(x-\alpha+\beta)\,\frac{I_1(\beta)}{\beta}\,d\beta - \int_0^{\alpha} I_0(x+\alpha-\beta)\,\frac{I_1(\beta)}{\beta}\,d\beta\right]$$

of in

$$\frac{\alpha}{4}\left[\int_{\alpha-x}^{\alpha} I_0(x-\alpha+\beta)\,\frac{I_1(\beta)}{\beta}\,d\beta + \int_{\alpha}^{\alpha+x} I_0(x+\alpha-\beta)\,\frac{I_1(\beta)}{\beta}\,d\beta\right].$$

Stelt men nu in de 1ste integraal $\beta = \alpha - \gamma$ en in de 2de integraal $\beta = \alpha + \gamma$, dan wordt dit

$$\frac{\alpha}{4}\left[\int_0^{x} I_0(x-\gamma)\,\frac{I_1(\alpha-\gamma)}{\alpha-\gamma}\,d\gamma + \int_0^{x} I_0(x-\gamma)\,\frac{I_1(\alpha+\gamma)}{\alpha+\gamma}\,d\gamma\right]$$

waarmede de vergelijking (1) den vorm aanneemt

$$\sum_{1.3}^{\infty} n\,I_n(\alpha)\,I_n(x) = \frac{\alpha}{4}\int_0^{x} I_0(x-\gamma)\left[\frac{I_1(\alpha-\gamma)}{\alpha-\gamma} + \frac{I_1(\alpha+\gamma)}{\alpha+\gamma}\right]d\gamma. \quad . \quad . \quad (4)$$

Een nader onderzoek der formule (3) leert, dat zij ook geldt voor even waarden van n, alsook dat er vele dergelijke betrekkingen bestaan. Zoo vinden wij o.a. k een geheel getal zijnde

$$\int_0^{\alpha} \frac{I_n(\alpha-\beta)}{\alpha-\beta}\,I_1(\beta)\,d\beta = \frac{I_{n+1}(\alpha)}{n}$$

$$\int_0^{\alpha} I_n(\alpha-\beta)\,\frac{I_k(\beta)}{\beta}\,d\beta = \frac{I_{n+k}(\alpha)}{k}$$

$$\int_0^\alpha \frac{I_n(\alpha-\beta)}{\alpha-\beta} I_k(\beta)\, d\beta = \frac{I_{n+k}(\alpha)}{n}$$

$$\int_0^\alpha \frac{I_n(\alpha-\beta)}{(\alpha-\beta)^2} I_1(\beta)\, d\beta = \frac{1}{2n}\left[\frac{I_n(\alpha)}{n-1} + \frac{I_{n+2}(\alpha)}{n+1}\right]$$

$$\int_0^\alpha I_0(\alpha-\beta)\, I_0(\beta)\, d\beta = \sin \alpha.$$

Wij zullen hierbij echter thans niet stilstaan; alleen merken we nog op dat, wanneer men in (1) aan x eene zeer groote positieve waarde toekent, zoodat

$$I_n(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \cos\left(x - \frac{2n+1}{4}\pi\right)$$

men vindt

$$I_1(x-\alpha) + I_1(x-\alpha) = 2\sqrt{\frac{2}{\pi x}} \cos\left(x - \frac{3\pi}{4}\right) \cos \alpha$$

$$I_0(x-\alpha+\beta) - I_0(x+\alpha-\beta) = 2\sqrt{\frac{2}{\pi x}} \sin\left(x - \frac{\pi}{4}\right) \sin(\alpha-\beta).$$

Hiermede wordt (1)

$$\sum_{1.3}^{\infty} n\, I_n(\alpha) \sin\frac{n\pi}{2} = \frac{\alpha}{2}\cos\alpha + \frac{\alpha}{2}\int_0^\alpha \frac{I_1(\beta)}{\beta} \sin(\alpha-\beta)\, d\beta$$

of, opmerkende dat

$$\sum_{1.3}^{\infty} n\, I_n(\alpha) \sin\frac{n\pi}{2} = \frac{\alpha}{2} I_0(\alpha)$$

$$I_0(\alpha) = \cos\alpha + \int_0^\alpha \frac{I_1(\beta)}{\beta} \sin(\alpha-\beta)\, d\beta.$$

Differentieert men deze vergelijking dan komt nog

$$I_1(\alpha) = \sin\alpha - \int_0^\alpha \frac{I_1(\beta)}{\beta} \cos(\alpha-\beta)\, d\beta$$

waaruit volgen de betrekkingen

$$\int_0^\alpha \frac{I_1(\beta)}{\beta} \sin\beta\, d\beta = 1 - \cos\alpha\, I_0(\alpha) - \sin\alpha\, I_1(\alpha)$$

$$\int_0^\alpha \frac{I_1(\beta)}{\beta} \cos\beta\, d\beta = \sin\alpha\, I_0(\alpha) - \cos\alpha\, I_1(\alpha).$$

$$I_1(x-\alpha) = \int_0^{x-\alpha} I_0(x-\alpha-\beta)\frac{I_1(\beta)}{\beta}\,d\beta$$

$$= -\int_0^{x-\alpha} I_0(x-\alpha+\beta)\frac{I_1(\beta)}{\beta}\,d\beta$$

$$I_1(x+\alpha) = \int_0^{x+\alpha} I_0(x+\alpha-\beta)\frac{I_1(\beta)}{\beta}\,d\beta$$

zoodat het tweede lid van (1) overgaat in

$$\frac{\alpha}{4}\left[-\int_0^{\alpha-x} I_0(x-\alpha+\beta)\frac{I_1(\beta)}{\beta}\,d\beta + \int_0^{x+\alpha} I_0(x+\alpha-\beta)\frac{I_1(\beta)}{\beta}\,d\beta\right]$$

$$+\frac{\alpha}{4}\left[\int_0^{\alpha} I_0(x-\alpha+\beta)\frac{I_1(\beta)}{\beta}\,d\beta - \int_0^{\alpha} I_0(x+\alpha-\beta)\frac{I_1(\beta)}{\beta}\,d\beta\right]$$

of in

$$\frac{\alpha}{4}\left[\int_{\alpha-x}^{\alpha} I_0(x-\alpha+\beta)\frac{I_1(\beta)}{\beta}\,d\beta + \int_{\alpha}^{\alpha+x} I_0(x+\alpha-\beta)\frac{I_1(\beta)}{\beta}\,d\beta\right].$$

Stelt men nu in de 1[ste] integraal $\beta = \alpha - \gamma$ en in de 2[de] integraal $\beta = \alpha + \gamma$, dan wordt dit

$$\frac{\alpha}{4}\left[\int_0^{x} I_0(x-\gamma)\frac{I_1(\alpha-\gamma)}{\alpha-\gamma}\,d\gamma + \int_0^{x} I_0(x-\gamma)\frac{I_1(\alpha+\gamma)}{\alpha+\gamma}\,d\gamma\right]$$

waarmede de vergelijking (1) den vorm aanneemt

$$\sum_{1,3}^{\infty} n\, I_n(\alpha)\, I_n(x) = \frac{\alpha}{4}\int_0^{x} I_0(x-\gamma)\left[\frac{I_1(\alpha-\gamma)}{\alpha-\gamma} + \frac{I_1(\alpha+\gamma)}{\alpha+\gamma}\right] d\gamma. \quad . \; . \; (4)$$

Een nader onderzoek der formule (3) leert, dat zij ook geldt voor even waarden van n, alsook dat er vele dergelijke betrekkingen bestaan. Zoo vinden wij o.a. k een geheel getal zijnde

$$\int_0^{\alpha} \frac{I_n(\alpha-\beta)}{\alpha-\beta} I_1(\beta)\,d\beta = \frac{I_{n+1}(\alpha)}{n}$$

$$\int_0^{\alpha} I_n(\alpha-\beta)\frac{I_k(\beta)}{\beta}\,d\beta = \frac{I_{n+k}(\alpha)}{k}$$

$$\int_0^x \frac{I_n(\alpha-\beta)}{\alpha-\beta} I_k(\beta)\, d\beta = \frac{I_{n+k}(\alpha)}{n}$$

$$\int_0^x \frac{I_n(\alpha-\beta)}{(\alpha-\beta)^2} I_1(\beta)\, d\beta = \frac{1}{2n}\left[\frac{I_n(\alpha)}{n-1} + \frac{I_{n+2}(\alpha)}{n+1}\right]$$

$$\int_0^x I_0(\alpha-\beta)\, I_0(\beta)\, d\beta = \sin \alpha.$$

Wij zullen hierbij echter thans niet stilstaan; alleen merken we nog op dat, wanneer men in (1) aan x eene zeer groote positieve waarde toekent, zoodat

$$I_n(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \cos\left(x - \frac{2n+1}{4}\pi\right)$$

men vindt

$$I_1(x-\alpha) + I_1(x-\alpha) = 2\sqrt{\frac{2}{\pi x}} \cos\left(x - \frac{3\pi}{4}\right) \cos \alpha$$

$$I_0(x-\alpha+\beta) - I_0(x+\alpha-\beta) = 2\sqrt{\frac{2}{\pi x}} \sin\left(x - \frac{\pi}{4}\right) \sin(\alpha-\beta).$$

Hiermede wordt (1)

$$\sum_{1.3}^{\infty} n\, I_n(\alpha) \sin\frac{n\pi}{2} = \frac{\alpha}{2}\cos\alpha + \frac{\alpha}{2}\int_0^x \frac{I_1(\beta)}{\beta} \sin(\alpha-\beta)\, d\beta$$

of, opmerkende dat

$$\sum_{1.3}^{\infty} n\, I_n(\alpha) \sin\frac{n\pi}{2} = \frac{\alpha}{2} I_0(\alpha)$$

$$I_0(\alpha) = \cos\alpha + \int_0^x \frac{I_1(\beta)}{\beta} \sin(\alpha-\beta)\, d\beta.$$

Differentieert men deze vergelijking dan komt nog

$$I_1(\alpha) = \sin\alpha - \int_0^x \frac{I_1(\beta)}{\beta} \cos(\alpha-\beta)\, d\beta$$

waaruit volgen de betrekkingen

$$\int_0^x \frac{I_1(\beta)}{\beta} \sin\beta\, d\beta = 1 - \cos\alpha\, I_0(\alpha) - \sin\alpha\, I_1(\alpha)$$

$$\int_0^x \frac{I_1(\beta)}{\beta} \cos\beta\, d\beta = \sin\alpha\, I_0(\alpha) - \cos\alpha\, I_1(\alpha).$$

Wiskunde. — De Heer SCHOUTE biedt een mededeeling aan: „*Over de regels van* GULDIN *in de meerdimensionale ruimte*".

We denken ons in de ruimte R_n met n afmetingen een asruimte $R_p^{(a)}$ en in een ruimte R_{p+1} door deze $R_p^{(a)}$ een begrensd gedeelte van $p+1$ afmetingen, dat om $R_p^{(a)}$ wentelt. Daarbij beschrijft een willekeurig punt P van dit begrensde gedeelte, dat onafhankelijk van den vorm zijner begrenzing een polytoop heeten en door het symbool $(Po)_{p+1}$ voorgesteld worden mag, een bolruimte van $n-p$ afmetingen gelegen in de ruimte R_{n-p} door P loodrecht op $R_p^{(a)}$, die de projectie Q van P op $R_p^{(a)}$ tot middelpunt, PQ tot straal heeft en dus door het symbool $B_{n-p}(Q, PQ)$ aangewezen worden kan. De vraag die ons bezig houden zal, is nu deze:

„Hoe bepaalt men inhoud en oppervlak van de door wenteling van $(Po)_{p+1}$ om $R_p^{(a)}$ voortgebrachte omwentelingsfiguur, als aangenomen wordt, dat $(Po)_{p+1}$ en $R_p^{(a)}$, hoewel in dezelfde ruimte R_{p+1} gelegen, geen punt gemeen hebben?"

Dit vraagstuk wordt opgelost met behulp van een eenvoudige uitbreiding der bekende regels van GULDIN, die in onze ruimte bij de bepaling van inhoud en oppervlak eens omwentelingslichaams dienst doen. Tot het bewijs van deze uitgebreide regels behoeft men slechts te weten, dat het oppervlak der boven vermelde bolruimte $B_{n-p}(Q, PQ)$ gevonden wordt door PQ^{n-p-1} met een slechts van $n-p$ afhangenden coëfficient o_{n-p} te vermenigvuldigen; bij de toepassing ervan echter is het wenschelijk niet alleen dezen oppervlakscoëfficient o_{n-p}, maar ook den inhoudscoëfficient i_{n-p} te kennen, waarmee PQ^{n-p} vermenigvuldigd moet worden ter verkrijging van den inhoud der zelfde bolruimte. Daartoe vermelden we vooraf, dat — zooals rechtstreeksche integratie leert — tusschen deze coëfficienten de recurrente betrekkingen

$$i_n = \frac{2\pi}{n} i_{n-2} \quad , \quad o_n = \frac{2\pi}{n-2} o_{n-2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

bestaan, terwijl de bekende betrekking tusschen inhoud en oppervlak nog eenvoudiger tot de vergelijking

$$i_n = \frac{1}{n} o_n \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

voert. Zoo vindt men tot en met $n = 12$ uit de bekende waarden van i_2, i_3 en o_2, o_3

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
i_n	π	$\frac{4}{3}\pi$	$\frac{1}{2}\pi^2$	$\frac{8}{15}\pi^2$	$\frac{1}{6}\pi^3$	$\frac{16}{105}\pi^3$	$\frac{1}{24}\pi^4$	$\frac{32}{945}\pi^4$	$\frac{1}{120}\pi^5$	$\frac{64}{10395}\pi^5$	$\frac{1}{720}\pi^6$
o_n	2π	4π	$2\pi^2$	$\frac{8}{3}\pi^2$	π^3	$\frac{16}{15}\pi^3$	$\frac{1}{3}\pi^4$	$\frac{32}{105}\pi^4$	$\frac{1}{12}\pi^5$	$\frac{64}{945}\pi^5$	$\frac{1}{60}\pi^6$

1. I n h o u d s b e p a l i n g. Duidt x de lengte van den straal PQ en de differentiaal dv het $p+1$-dimensionale onmiddellijk om P gelegen volume-element van het wentelende polytoop $(Po)_{p+1}$ aan, dan is de gevraagde inhoud

$$I = o_{n-p} \int x^{n-p-1}\, dv,$$

als de integraal over alle volume-elementen van $(Po)_{p+1}$ uitgestrekt wordt. Is nu I_{p+1} de inhoud van $(Po)_{p+1}$, zoo kan men zich een grootheid $\bar{x}$ denken, die aan de vergelijking

$$\int x^{n-p-1}\, dv = \bar{x}^{n-p-1} \int dv = \bar{x}^{n-p-1}\, I_{p+1}$$

voldoet, en deze grootheid in bovenstaande formule invoegen. Hierdoor gaat deze over in

$$I = I_{p+1} \,.\, o_{n-p}\, \bar{x}^{n-p-1} \,.$$

Noemt men $\bar{x}$ den „traagheidsstraal van den $n-p-1^{\text{sten}}$ rang" van den inhoud I_{p+1} der wentelende figuur $(Po)_{p+1}$ met betrekking tot de in haar ruimte R_{p+1} liggende asruimte $R_p^{(a)}$, dan geldt dus de stelling:

„M e n v i n d t d e n i n h o u d d e r o m w e n t e l i n g s f i g u u r, o n t s t a a n d o o r w e n t e l i n g v a n h e t p o l y t o o p $(Po)_{p+1}$ o m e e n d i t n i e t s n i j d e n d e a s r u i m t e $R_p^{(a)}$ z i j n e r r u i m t e R_{p+1}, a l s m e n d e n i n h o u d I_{p+1} v a n $(Po)_{p+1}$ v e r m e n i g v u l d i g t m e t h e t o p p e r v l a k e e n e r b o l r u i m t e B_{n-p}, d i e d e n t r a a g h e i d s s t r a a l v a n d e n $n-p-1^{\text{sten}}$ r a n g v a n I_{p+1} m e t b e t r e k k i n g t o t $R_p^{(a)}$ t o t s t r a a l h e e f t."

2. O p p e r v l a k b e p a l i n g. Vervangt men in bovenstaande het $p+1$-dimensionaal volume-element door het p-dimensionaal oppervlakelement en daarmee in overeenstemming den inhoud I_{p+1} en zijn traagheidsstraal door het oppervlak O_{p+1} en zijn traagheidsstraal, dan verkrijgt men geheel op overeenkomstige wijs de stelling:

„Men vindt het oppervlak der omwentelingsfiguur, ontstaan als boven, als men het oppervlak O_{p+1} van $(Po)_{p+1}$ vermenigvuldigt met het oppervlak eener bolruimte B_{n-p}, die den traagheidsstraal van den $n-p-1$sten rang van O_{p+1} met betrekking tot $R_p^{(a)}$ tot straal heeft."

3. Het omwentelingssegment. Omtrent het nut der boven bewezene n-dimensionale uitbreiding der Guldin'sche regels kunnen de meeningen zeer uiteenloopen. Zij, die alleen letten op haar algemeenheid en haar kort énoncé, zullen haar allicht te hoog schatten, al kunnen ze redelijkerwijs ook niet zoo ver gaan te gelooven, dat deze regels den inhoud en het oppervlak eener omwentelingsfiguur doen vinden als de gewone beginselen der integraalrekening ons in den steek laten, omdat de kwadraturen wel aangeduid doch niet in eindigen vorm uitgevoerd kunnen worden. Anderen, die er meer het oog op richten, dat deze regels de moeielijkheden der kwadraturen slechts schijnbaar verplaatsen — hier van inhouds- en oppervlakbepaling naar de bepaling van traagheidsstralen — zullen daarentegen allicht in een ander uiterste vervallen en aan de regels in kwestie elk praktisch nut ontzeggen. Natuurlijk ligt ook hier de waarheid in het midden. Ook al blijft het waar, dat de regels van Guldin ons slechts in schijn uit de moeielijkheid redden, waar de rechtstreeksche integratie te kort schiet, toch wordt door het gebruik dier regels menige integratie vermeden, omdat de in de stellingen optredende traagheidsstralen van inhoud en oppervlakte der wentelende figuur uit anderen hoofde bekend zijn. Welke laatste omstandigheid zich in de eerste plaats voordoet als $p = n - 2$ is, elk punt P der wentelende figuur dus een cirkelomtrek doorloopt en de traagheidsstralen derhalve op het zwaartepunt van inhoud en oppervlak dier figuur betrekking hebben, terwijl voor $p = n - 3$ de kennis van den gewonen traagheidsstraal der mechanica vereenvoudiging brengt.

Als eenvoudigste voorbeeld van het geval $p = n - 2$ stellen we ons voor, dat een segment $S_{n-1}(r, \varrho)$ van een bolruimte B_{n-1} met r en ϱ tot stralen van bolruimte- en basisbegrenzing een „omwentelingssegment" $S(r, \varrho, \alpha)_n$ voortbrengt door wenteling om een in zijn ruimte R_{n-1} gelegen diametraalruimte $R_{n-2}^{(a)}$, die geen punt er mee gemeen heeft en met de ruimte R_{n-2} der basisbegrenzing een hoek α vormt. Hierbij gelden de volgende stellingen:

„Men vindt den inhoud van het omwentelingsseg-

ment $S(r,\varrho,\alpha)_n$ door den inhoud eener bolruimte B^n met ϱ tot straal te vermenigvuldigen met $\cos\alpha$."

„Men vindt het oppervlak van het omwentelingssegment $S(r,\varrho,\alpha)_n$, dat bij de wenteling van $S_{n-1}(r,\varrho)$ door de bolruimtebegrenzing wordt doorloopen, door den omtrek eens cirkels met r tot straal te vermenigvuldigen met den inhoud der projectie van de basisbegrenzing van $S_{n-1}(r,\varrho)$ op de asruimte $R^{(\alpha)}_{n-2}$."

Deze stellingen zijn eenvoudige meerdimensionale uitbreidingen van bekende stellingen der stereometrie. Zij kunnen door rechtstreeksche integratie gevonden worden, waarbij het geval $\alpha = 0$ bijzonder veel eenvoudiger is dan dat van een willekeurigen hoek α. En nu leeren de regels van GULDIN juist de integratie in het algemeene geval te vermijden, wijl ze onmiddellijk doen zien, dat de stellingen waar zijn voor het geval van een willekeurigen hoek α, zoodra ze voor $\alpha = 0$ bewezen zijn. Zijn namelijk x_i en x_o de afstanden der zwaartepunten van inhoud I_{n-1} en oppervlak O_{n-1} van $S_{n-1}(r,\varrho)$ tot $R^{(\alpha)}_{n-2}$, waarbij onder O_{n-1} nu weer uitsluitend de bolruimtebegrenzing bedoeld wordt, dan geven de regels van GULDIN ons

$$\left.\begin{array}{l} I_\alpha = 2\pi\, x_i \cos\alpha \;.\; I_{n-1} \\ I_0 = 2\pi\, x_i \;.\; I_{n-1} \end{array}\right\},\quad \left.\begin{array}{l} O_\alpha = 2\pi\, x_o \cos\alpha \;.\; O_{n-1} \\ O_0 = 2\pi\, x_o \;.\; O_{n-1} \end{array}\right\}$$

en hieruit volgt onmiddellijk

$$I_\alpha = I_0 \cos\alpha \quad , \quad O_\alpha = O_0 \cos\alpha$$

en dus het boven beweerde, zoodat alleen voor $\alpha = 0$ de bewijzen nog te leveren zijn.

We beginnen met den inhoud. Is x de afstand van $R^{(\alpha)}_{n-2}$ tot een evenwijdige ruimte $R^{(x)}_{n-2}$, die $S_{n-1}(r,\varrho)$ volgens een bolruimte $B^{(x)}_{n-2}$ met $y = \sqrt{r^2 - x^2}$ tot straal snijdt, dan is de gevraagde inhoud

$$I = 2\pi\, i_{n-2} \int_{x=\sqrt{r^2-\varrho^2}}^{x=r} y^{n-2}\, x dx$$

en dit gaat, wijl $x^2 + y^2 = r^2$ en $xdx + ydy = 0$ is, over in

$$I = 2\pi\, i_{n-2} \int_0^{\varrho} y^{n-1}\, dy = \frac{2\pi}{n}\, i_{n-2}\, \varrho^n = i_n\, \varrho^n,$$

waarmee het bijzondere geval der inhoudsstelling bewezen is.

In het bijzondere geval der oppervlaksstelling beschouwen we het oppervlakelement ontstaan door wenteling van het tusschen de even-

wijdige ruimten $R^{(x)}_{n-2}$ en $R^{(x+dx)}_{n-2}$ gelegen oppervlak van $S_{n-1}(r,\varrho)$. Is ds het apothema van deze afgeknotte kegelruimte, dan is het gevraagde oppervlak

$$O = 2\pi\, o_{n-2} \int\limits_{x=\sqrt{r^2-\rho^2}}^{x=r} y^{n-3}\, x ds.$$

Met behulp van de betrekkingen $yds = rdx$ en $xdx + ydy = 0$ gaat dit over in

$$O = 2\pi r\, o_{n-2} \int\limits_{0}^{\rho} y^{n-3}\, dy = \frac{2\pi}{n-2}\, r\, o_{n-2}\, \varrho^{n-2} = 2\pi r \,.\, i_{n-2}\, \varrho^{n-2},$$

d. i. in de verlangde uitkomst.

We kunnen ons natuurlijk het meer algemeene omwentelingssegment $S(r, \varrho, \alpha)_{n,k}$ van den k^{den} rang voorstellen, dat door wenteling van een bolruimtesegment $S_{n-k}(r, \varrho)$ om een diametraalruimte $R^{(\alpha)}_{n-k-1}$ zijner ruimte R_{n-k} ontstaat; van de verschillende mogelijke gevallen

$$k = 1, 2, \ldots\ldots\ldots, n-2$$

is het eerste dan het boven uitvoerig behandelde. Wijl ieder punt bij de wenteling het oppervlak van een bolruimte B_{k+1} beschrijft, vindt men — als langs den aangewezen weg door middel der regels van Guldin het algemeene geval van een willekeurigen hoek α tot het bijzondere geval $\alpha = 0$ teruggebracht wordt — voor den inhoud $I_{n,k}$ en het oppervlak $O_{n,k}$ van $S(r, \varrho, \alpha)_{n,k}$ de formules

$$\left.\begin{aligned} I_{n,k} &= i_{n-k-1}\, o_{k+1} \cos^k \alpha \int\limits_{x=\sqrt{r^2-\rho^2}}^{x=r} y^{n-k-1}\, x^k\, dx \\ O_{n,k} &= r o_{n-k-1}\, o_{k+1} \cos^k \alpha \int\limits_{x=\sqrt{r^2-\rho^2}}^{x=r} y^{n-k-3}\, x^k\, dx \end{aligned}\right\}$$

en hieruit volgt dan de algemeene betrekking

$$O_{n,k} = 2\pi\, r \cos^2 \alpha\; I_{n-2,k},$$

waardoor alle gevallen van oppervlakbepaling behalve $O_{n,n-2}$ en $O_{n,n-3}$ tot eenvoudiger gevallen van inhoudsbepaling worden herleid.

Bij de inhoudsbepaling geeft de integraal een rationale, irrationale of transcendente uitkomst, naarmate k oneven, n oneven en k even, of n even en k even is. En dit is klaarblijkelijk bij de oppervlakbepaling eveneens het geval.

4. D e r i n g g r o e p. Door wenteling van een bolruimte $B_{n-k}(r)$ om een ruimte $R^{(a)}_{n-k-1}$ harer ruimte R_{n-k} op een afstand $a > r$ van het middelpunt verwijderd ontstaat in R_n de ring of „torus" $T(r,a)_{n,k}$. Voor inhoud $I(r,a)_{n,k}$ en oppervlak $O(r,a)_{n,k}$ dezer omwentelingsfiguur van den rang k vindt men

$$\left.\begin{aligned} I(r,a)_{n,k} &= o_{k+1}\, i_{n-k-1} \int_{-a}^{a} \sqrt{r^2-x^2}^{\,n-k-1} (a+x)^k dx \\ O(r,a)_{n,k} &= r\, o_{k+1}\, o_{n-k-1} \int_{-a}^{a} \sqrt{r^2-x^2}^{\,n-k-3} (a+x)^k dx \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad (1),$$

waaruit weer de herleidingsformule

$$O_{n,k} = 2\,\pi\, r\, I_{n-2,k} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

volgt.

Voor de gevallen $k=1$ en $k=2$ worden de uitkomsten gemakkelijker uitgewerkt met behulp van de regels van GULDIN, als men gebruik maakt van zwaartepunt en slingerpunt der wentelende bolruimte.

G e v a l $k=1$. Wijl het zwaartepunt van inhoud en oppervlak der bolruimte $B_{n-1}(r)$ in het middelpunt ligt, vindt men

$$I = 2\,\pi\, a.\; i_{n-1}\, r^{n-1} \quad , \quad O = 2\,\pi\, a.\; o_{n-1}\, r^{n-2}.$$

G e v a l $k=2$. De traagheidsstralen van inhoud en oppervlak eener bolruimte $B_{n-2}(r)$ met betrekking tot het middelpunt zijn $r\sqrt{\frac{n-2}{n}}$ en r, die met betrekking tot een diametraalruimte R_{n-3} dus $r\sqrt{\frac{1}{n}}$ en $r\sqrt{\frac{1}{n-2}}$. Derhalve vindt men

$$I = 4\pi\left(a^2 + \frac{1}{n}\, r^2\right) i_{n-2}\, r^{n-2} \quad , \quad O = 4\pi\left(a^2 + \frac{1}{n-2}\, r^2\right).\; o_{n-2}\, r^{n-3}.$$

Laat men in plaats van de geheele bolruimte $B_{n-k}(r)$ slechts een halve bolruimte $B_{n-k}(r)$ wentelen om een ruimte $R^{(a)}_{n-k-1}$ in haar ruimte R_{n-k} evenwijdig aan haar basis op een afstand a, dan veranderen de grenzen $(-r, r)$ der beide integralen (1) in $(0, r)$ of $(-r, 0)$, naarmate de halve bolruimte $K_{n-k}(r)$ haar basis- of haar bolruimtebegrenzing naar de asruimte $R^{(a)}_{n-k-1}$ toekeert. We houden ons nog een oogenblik met het eerste dezer gevallen bezig en wel voor $k=1$ en $k=2$.

G e v a l $(0, r)$, $k=1$. Men vindt onmiddellijk

$$I = \pi\left(a + \frac{2}{n}\frac{i_{n-2}}{i_{n-1}}r\right).\, i_{n-1}\, r^{n-1} \quad , \quad O = \pi\left(a + \frac{2}{n-2}\frac{o_{n-2}}{o_{n-1}}r\right).\, o_{n-1}\, r^{n-2}.$$

Geval $(0, r)$, $k = 2$. We bepalen de traagheidsmomenten van inhoud en oppervlak eerst met betrekking tot de basisruimte $R^{(b)}_{n-3}$ en daarna achtereenvolgens met betrekking tot de ruimte $R^{(z)}_{n-3}$ evenwijdig door het zwaartepunt gebracht en met betrekking tot de asruimte $R^{(a)}_{n-3}$. Zoo vinden we ten slotte de formules

$$I = 2\pi \left\{ \frac{r^2}{n} - \left(\frac{2}{n}\frac{i_{n-2}}{i_{n-1}}r\right)^2 + \left(\frac{2}{n}\frac{i_{n-2}}{i_{n-1}}r + a\right)^2 \right\} .\, i_{n-2}\, r^{n-2},$$

$$O = 2\pi \left\{ \frac{r^2}{n-2} - \left(\frac{2}{n-2}\frac{o_{n-2}}{o_{n-1}}r\right)^2 + \left(\frac{2}{n-2}\frac{o_{n-2}}{o_{n-1}}r + a\right)^2 \right\} .\, o_{n-2}\, r^{n-3},$$

of

$$I = 2\pi\left(a^2 + \frac{4}{n}\frac{i_{n-2}}{i_{n-1}}ar + \frac{r^2}{n}\right).\, i_{n-2}\, r^{n-2},$$

$$O = 2\pi\left(a^2 + \frac{4}{n-2}\frac{o_{n-2}}{o_{n-1}}ar + \frac{r^2}{n-2}\right).\, o_{n-2}\, r^{n-3},$$

die voor $a = 0$ naar behooren in inhoud en oppervlak van de bolruimte $B_n(r)$ overgaan.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt eene mededeeling aan van den Heer Ch. M. VAN DEVENTER: *„Over het smelten van drijvend ijs".*

(Mede aangeboden door den Heer P. ZEEMAN).

In het volgende wordt een en ander bericht over een natuurkundig feit, dat, hoewel behoorende tot de zeer eenvoudige en belangrijke verschijnsels, tot dusver aan de natuurkundigen ontgaan schijnt te zijn. Schrijver dezes vroeg er naar aan zeker een twintigtal mannen van natuurkundige opleiding, en geen hunner had er van gehoord: velen van hen, en juist de in het vak het meest ervarenen, waren er niet weinig door verrast. Het is dus wel van belang over bedoeld feit te berichten, al kan de verklaring worden gevolgd door eerste beginners in de natuurkunde.

§ 1. Om het verrassende van bedoeld feit te doen uitkomen, stelle men het volgende

Vraagstuk.

Gegeven een bak van bepaalde afmeting, waarin water staat tot een

bepaalde hoogte en een stuk ijs drijft van bepaald gewicht, alles bij 0°. Vrage: welke verandering zal de stand van den waterspiegel ondergaan, als het ijs smelt?

Antwoord: de stand van den vloeistofspiegel verandert *niet*.

§ 2. Men kan dit antwoord als een eenvoudige toepassing van Archimedes'wet afleiden. [1])

Zoo het stuk ijs A kilo weegt, is de opwaartsche druk ook A kilo, en dus het gewicht van het verplaatste water eveneens A kilo. Daar nu het gesmolten ijs ook weder A kilo weegt, zal de smeltmassa juist de plaats innemen van het ondergedompelde stuk en dus den stand van het naastgelegen water ongedeerd laten.

Kort gezegd: het ijs trekt zich bij smelting samen in het ondergedompelde volume.

§ 3. Een wat omslachtiger, doch wellicht meer aanschouwlijk betoog is het volgende.

Het stuk ijs hebbe een volume van A liter. Dan is het volume van het vrije deel 83 A cm. en van het ondergedompelde 917 A cm. Het ondergedompelde stuk geeft na smelting 841 A cm. water, het vrije stuk 76 A cm. water. Het water van het vrije stuk vult dus aan wat het ondergedompelde stuk bij smelting aan volume verloren had, en er is geen reden voor verandering in den spiegelstand van het omringende water.

Hierbij wordt het s. g. van ijs op 0,917 gesteld.

§ 4. Duidelijk is, dat men op andere stoffen dezelfde redeneering toepassen kan, zoodat de volgende algemeene regel mag worden gesteld: door de smelting van een stof, die in haar eigen smeltvloeistof drijft, zal de spiegelstand der laatste niet veranderen.

§ 5. Een toepassing van alledaagsch belang is deze: een glas, tot den rand gevuld met water, waarin ijs drijft, zal door smelting van het ijs *niet overloopen*.

Men hoede zich echter, zoo men de proef met een vol glas nemen wil, tegen verwarring met water dat tegen den kouden buitenwand gecondenseerd is en omlaag loopt. Beter bewijs levert een glas, dat niet geheel vol is met water, en waarop men den eersten stand van het niveau aanteekent: na de smelting moet men hetzelfde niveau vinden.

§ 6. Er moge nog op worden gewezen, dat niet alleen *na*, doch ook *gedurende* de smelting de spiegelstand dezelfde is als daarvóór.

[1]) Het gewicht van de lucht wordt in deze verhandeling verwaarloosd.

Indien toch één gram ijs (of een zeker deel daarvan) smelt en daarbij één cm. (of een even groot deel daarvan) water geeft, zullen het gewicht van het drijvende brok en dus ook de opwaartsche druk met één gram (of een evengroot deel daarvan) verminderen en derhalve het volume van het ondergedompelde stuk met één cm. (of een evengroot deel daarvan) afnemen. Voor het meerdere water is dus door de mindering in verplaatsing ruimte gemaakt.

§ 7. De stelling van den blijvenden spiegelstand gaat door, ook zoo het drijvende ijs *ledige holten* heeft.

Dit is terstond duidelijk voor holten, die in het boven den spiegel uitstekende stuk zijn, daar deze holten op den opwaartschen druk geen invloed hebben.

Heeft het ondergedompelde stuk een holte van A cm., dan is de opwaartsche druk even groot als bij een even zwaar holtevrij brok ijs, doch nu zijn er A gram ijs méér boven water. Bij smelting vormen deze A gram ijs A gram water, juist genoeg om de holte op te vullen.

De stelling over den blijvenden spiegelstand gaat óók door, zoo het ijs *luchtblazen* bevat, althans met den zelfden graad van benadering, waarmee men het gewicht der lucht verwaarloozen mag.

§ 8. Indien *zoetwaterijs in zoutwater* drijft en smelt, rijst de spiegel *wel* eenigzins, daar nu het ondergedompelde deel kleiner is dan te voren, en dus het smeltwater zich niet meer geheel in de indompelingsruimte samentrekken kan.

Hier en in het volgende wordt de volumeverandering, veroorzaakt door de *menging* van *zoutwater* en *zoetwater*, verwaarloosd, wat bij een gering zoutgehalte zeker geschieden mag.

Voor A liter ijs, die 917 A gram wegen en drijven in zout water van soortelijk gewicht 1,03, is het indompelingsvolume 890 A cm.; de vrijgekomen ruimte kan dus van het smeltwater 890 A cm. bergen, maar de overblijvende 27 A cm verhoogen den spiegelstand.

Dit overblijvende deel is ongeveer één vierde van het boven den spiegel uitstekende stuk (110 A cm.).

§ 9. Drijft in *zout water* een brok van één liter ijs, dat onder water een holte heeft van B cm., dan zijn er (1000-B) cm. massief ijs van een gewicht 0,917(1000-B) gram.

De opwaartsche druk is derhalve 0,917 (1000-B)gram, en bij een soortelijk gewicht van het zoute water van 1,03, is het indompelingsvolume 0,89(1000-B) cm. Bij smelting krijgt men 0,917(1000-B) cm. water, en dus is er een overschot van 0,027(1000-B) cm. water bo-

ven de vrijgekomen indompelingsruimte, dat den waterspiegel verhoogt.

Het boven den spiegel uitstekende stuk ijs was 1000-0,89(1000-B) cm. of (110 + 0,89B)cm., en de verhouding van het genoemde overschot tot dit volume is als die van één tot $\left(4,1 + \frac{B}{27-0,027\,B}\right)$.

Hoe kleiner B is, hoe meer deze verhouding nadert tot ongeveer een vierde.

§ 10. *Historie.* Aanleiding tot deze verhandeling was een opmerking den schrijver twee jaar geleden door een leerling der derde klasse van het Gymnasium „Willem Drie" te Batavia gemaakt. Deze leerling, VAN ERPECUM genaamd, zeide hem wel eens te hebben waargenomen, dat een glas, tot den rand gevuld met water en drijvend ijs, bij het smelten van het ijs niet overloopt.

Wijl men van dit feit gemakkelijk tot den regel over den blijvenden spiegelstand komt, en deze regel — naar schrijver dezes wel gelooven moet — tot dusver aan de aandacht der natuurkundigen ontgaan is, schijnt het vak aan dezen leerling de ontdekking van een merkwaardig feit te danken en de invoering van een paragraaf.

Amsterdam, Dec. 1904.

Natuurkunde. — De Heer H. A. LORENTZ biedt eene mededeeling aan: „*De beweging der electronen in de metalen.*" I.

Wanneer men zich voorstelt dat in een metaal een groot aantal vrije electronen aanwezig zijn, die aan de warmtebeweging deelnemen, d. w. z. die met een van de temperatuur afhankelijke snelheid in de tusschenruimten tusschen de metaalatomen heen en weervliegen, kan men, zooals vooral door RIECKE [1]), DRUDE [2]) en J. J. THOMSON [3]) is aangetoond, een verklaring geven van het geleidingsvermogen voor electriciteit en warmte, de thermoelectrische stroomen, het THOMSON-effect, het HALL-effect en verschillende andere verschijnselen. De vraagstukken, waartoe men bij de daarvoor noodige beschouwingen komt, zullen in het volgende behandeld worden op een wijze, die van de

---

1) E. RIECKE, Zur Theorie des Galvanismus und der Wärme, Ann. Phys. Chem. 66 (1898), p. 353, 545, 1199; Ueber das Verhältnis der Leitfähigkeiten der Metalle für Wärme und für Elektrizität, Ann. Phys. 2 (1900), p. 835.

2) P. DRUDE, Zur Elektronentheorie der Metalle, Ann. Phys. 1 (1900), p. 566; 3 (1900), p. 369.

3) J. J. THOMSON, Indications relatives à la constitution de la matière fournies par les recherches récentes sur le passage de l'électricité à travers les gaz, Rapports du Congrès de physique de 1900, Paris, 3, p. 138

door de genoemde natuurkundigen gevolgde methode eenigszins afwijkt en naar het mij voorkomt, in sommige opzichten de voorkeur verdient.

§ 1. Wij zullen vooreerst aannemen dat het metaal slechts ééne soort van vrije electronen bevat, die alle dezelfde lading e en dezelfde massa m hebben; het aantal dezer deeltjes per volume-eenheid noemen wij N en wij onderstellen dat zij een zoo snelle warmtebeweging hebben, dat bij een bepaalde temperatuur de gemiddelde kinetische energie van een electron even groot is als die van een gasmolekuul. Is T de absolute temperatuur, dan schrijven wij voor die gemiddelde kinetische energie αT, waarbij α een constante is.

Wij beschouwen nu een cilindrische staaf, die op verschillende plaatsen op ongelijke temperaturen wordt gehouden, zoodat, wanneer men de x-as in de richting der lengte kiest, T een functie van x is; hetzelfde kan dan ook met N het geval zijn. Bovendien nemen wij aan dat in de richting der x-as op elk electron een kracht mX werkt, waarvan de grootte van x afhangt; deze kracht kan uit een electrisch veld voortvloeien, of ook, in een niet homogeen metaal, uit een moleculaire aantrekking, die de metaalatomen op de electronen uitoefenen. Wij stellen ons ten doel, het aantal deeltjes ν te berekenen, die per tijdseenheid en per vlakte-eenheid door een vlakte-element loodrecht op de x-as meer naar de positieve dan naar de negatieve zijde gaan, alsmede de hoeveelheid arbeidsvermogen W die, eveneens per tijdseenheid en vlakte-eenheid, meer naar de positieve dan naar de negatieve zijde gevoerd wordt.

Dit vraagstuk heeft veel overeenkomst met die, welke in de kinetische gastheorie voorkomen en kan, evenals deze, alleen volgens de bekende statistische methode van MAXWELL en BOLTZMANN streng worden behandeld.

Bij de opstelling der grondvergelijking waarvan wij moeten uitgaan, beperken wij ons niet tot de cilindrische staaf, maar vatten wij een algemeener geval in het oog. Daarbij voeren wij een vereenvoudiging in, die het mogelijk maakt, in deze theorie der beweging van een zwerm electronen verder te gaan dan bij de behandeling van een stelsel gasmolekulen. Ook nu wordt nl. de aard der verschijnselen bepaald door de omstandigheid dat een deeltje slechts over een kleinen afstand in rechte lijn kan voortgaan, en komt in vele vergelijkingen de gemiddelde lengte van den vrijen weg voor. Terwijl nu echter in een gas het voortvliegen der molekulen beperkt wordt door de *onderlinge* botsingen, zullen wij aannemen dat in het metaal de botsing der electronen *tegen de metaalatomen* de voornaamste rol speelt; wij zullen onderstellen dat de electronen veel meer tegen metaalatomen

dan tegen andere electronen botsen en dat dit zelfs in die mate het geval is, dat van hunne onderlinge botsingen geheel mag worden afgezien. Bovendien zullen wij de metaalatomen bij de berekening van het aantal botsingen als stilstaande volkomen veerkrachtige bollen beschouwen. Door deze vereenvoudigingen, die een strenge oplossing van verschillende vraagstukken mogelijk maken, wijken wij wel van de werkelijkheid af, maar het komt mij voor dat de algemeene aard der verschijnselen er niet door wordt veranderd.

§ 2. Zij dS een volume-element aan het punt (x, y, z). Op den tijd t bevat dit een zeker aantal (en wel een zeer groot aantal) electronen, die zich op verschillende wijzen bewegen.

Wij kunnen ons nu voorstellen dat in een volle volume-eenheid, wat de opeenhooping der elektronen en de verdeeling der snelheden over deze deeltjes betreft, dezelfde toestand bestaat als in het element dS. Om de snelheidsverdeeling over de N electronen, waarmede wij dan te doen hebben, aan te geven, trekken wij in een hulpfiguur, die wij het snelheidsdiagram zullen noemen, van uit een vast punt O, N vectoren, die de snelheden in richting en grootte voorstellen. De uiteinden dezer vectoren noemen wij de snelheidspunten der electronen; wanneer wij in het snelheidsdiagram coördinaatassen invoeren, met O tot oorsprong en evenwijdig aan de coördinaatassen die wij in het metaal zelf bezigen, zullen de coördinaten van het snelheidspunt gelijk zijn aan de snelheidscomponenten ξ, η, ζ van het overeenkomstige electron. Schrijven wij nu

$$f(\xi, \eta, \zeta)\, d\lambda$$

voor het aantal snelheidspunten in het element $d\lambda$, liggende aan het punt (ξ, η, ζ), dan komt alles neer op de bepaling der functie $f(\xi, \eta, \zeta)$. Wij kunnen zeggen dat

$$f(\xi, \eta, \zeta)\, dS\, d\lambda \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

het aantal electronen is, die in het beschouwde element dS liggen en hunne snelheidspunten in het element $d\lambda$ hebben; ook, dat

$$f(\xi, \eta, \zeta)\, dS\, d\xi\, d\eta\, d\zeta \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

het aantal electronen is, waarvan de drie snelheidscomponenten resp. liggen tusschen ξ en $\xi + d\xi$, η en $\eta + d\eta$, ζ en $\zeta + d\zeta$. Deze laatste uitdrukking ontstaat uit (1) door geschikte keus van het element $d\lambda$.

Verder is het duidelijk, hoe men uit (1) het geheele aantal electronen, alsmede de in § 1 genoemde grootheden ν en W kan afleiden, ten minste, wanneer men zich bij de laatste tot de kinetische energie der electronen bepaalt. Men heeft nl., als men telkens over de volle uitgestrektheid van het snelheidsdiagram integreert, en de grootte der snelheid van een electron door r voorstelt,

$$N = \int f(\xi, \eta, \zeta)\, d\lambda, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

$$\nu = \int \xi f(\xi, \eta, \zeta)\, d\lambda, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

$$W = \tfrac{1}{2} m \int \xi\, r^2 f(\xi, \eta, \zeta)\, d\lambda \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Zoodra de toestand in het metaal van plaats en tijd afhangt, zullen in de functie $f(\xi, \eta, \zeta)$ ook x, y, z en t voorkomen, welke grootheden intusschen bij de bovenstaande integraties als constant beschouwd moeten worden. Wij kunnen dan, in plaats van $f(\xi, \eta, \zeta)$, schrijven $f(\xi, \eta, \zeta, x, y, z, t)$. Soms bezigen wij ook ter bekorting alleen het teeken f.

§ 3. Op de volgende wijze kunnen wij tot een vergelijking geraken, die kan dienen om de functie f te bepalen. Wij beschouwen de groep electronen, die op den tijd t in het element dS aan het punt (x, y, z) liggen en hunne snelheidspunten in het bovengenoemde element $d\lambda$ hebben. Het aantal dezer deeltjes is

$$f(\xi, \eta, \zeta, x, y, z, t)\, dS\, d\lambda \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Deze groep electronen zullen wij gedurende een tijd dt op hun weg volgen. Voor zoover zij geene botsingen ondergaan, zullen zij aan het einde van dien tijd in een element dS' liggen, dat men verkrijgt door dS in de richting der assen over de afstanden ξdt, ηdt, ζdt te verschuiven. Tevens zijn, wanneer er uitwendige krachten werken, de snelheden veranderd. Werkt op elk electron dezelfde kracht (mX, mY, mZ), dan zijn de snelheidscomponenten alle toegenomen met Xdt, Ydt, Zdt; de snelheidspunten komen dus in een nieuw element $d\lambda'$, dat uit $d\lambda$ door verschuiving over deze afstanden ontstaat.

Ondertusschen hebben een zeker aantal deeltjes, waarvoor wij zullen schrijven

$$a\, dS\, d\lambda\, dt$$

een botsing ondergaan, en dien ten gevolge, daar hierbij hunne snelheden veranderd zijn, de groep verlaten, terwijl omgekeerd een aantal electronen, die eerst niet tot de groep behoorden, tengevolge van botsingen zoodanige snelheden hebben gekregen, dat zij er deel van uitmaken. Schrijven wij voor dit laatste aantal

$$b\, dS\, d\lambda\, dt,$$

dan kunnen wij zeggen:

Vermeerdert men (6) met $(b - a)\, dS\, d\lambda\, dt$, dan krijgt men het aantal electronen, die op den tijd $t + dt$ liggen in het element dS' aan het punt $(x + \xi\, dt, y + \eta\, dt, z + \zeta\, dt)$ en hunne snelheidspunten

hebben in het element $d\lambda'$ aan het punt $(\xi + X\,dt, \eta + Y\,dt, \zeta + Z\,dt)$. Derhalve, daar $dS' = dS$ en $d\lambda' = d\lambda$ is,

$$f(\xi, \eta, \zeta, x, y, z, t) + (b - a)\,dt =$$
$$= f(\xi + Xdt, \eta + Ydt, \zeta + Zdt, x + \xi dt, y + \eta dt, z + \zeta dt, t + dt),$$

waarvoor men ook kan schrijven

$$b - a = \frac{\partial f}{\partial \xi} X + \frac{\partial f}{\partial \eta} Y + \frac{\partial f}{\partial \zeta} Z + \frac{\partial f}{\partial x} \xi + \frac{\partial f}{\partial y} \eta + \frac{\partial f}{\partial z} \zeta + \frac{\partial f}{dt}, \quad . \quad (7)$$

wat de gezochte vergelijking is [1]).

Men kan gemakkelijk aantoonen dat men, bij de berekening van de aantallen botsingen a en b niet behoeft te letten op de veranderingen, die de toestand in het metaal van punt tot punt ondergaat. M. a. w., wanneer men zich een metaalmassa voorstelt, waarin de toestand overal dezelfde is als in het element dS, dan zal $a\,d\lambda\,dt$ het aantal electronen zijn, die in de volume-eenheid van die massa in den tijd dt de door $d\lambda$ gekarakteriseerde groep verlaten en evenzoo $b\,d\lambda\,dt$ het aantal elektronen, die door een botsing in die groep gebracht worden.

§ 4. Voor de grootheden a en b kunnen tamelijk eenvoudige uitdrukkingen worden gevonden, wanneer men de reeds in § 1 genoemde vereenvoudiging invoert. Wij behandelen niet alleen een metaalatoom maar ook een electron als een volkomen harden veerkrachtigen bol en stellen de som hunner stralen door R en het aantal metaalatomen per volume-eenheid door n voor.

Onder al de botsingen beschouwen wij nu vooreerst alleen die, bij welke op het oogenblik der ontmoeting de verbindinslijn der middelpunten binnen een kegel met de oneindig kleine opening $d\omega$ valt; een of andere lijn binnen dien kegel noemen wij de as daarvan en wij verstaan onder ϑ den *scherpen* hoek tusschen die as en de bewegingsrichting der beschouwde electronengroep.

Men vindt nu gemakkelijk voor het aantal electronen dier groep, die per tijdseenheid op de door den kegel beperkte wijze een botsing ondergaan,

$$n R^2 f(\xi, \eta, \zeta)\, r \cos\vartheta\, d\lambda\, d\omega \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

en dus

$$a = n \pi R^2 f(\xi, \eta, \zeta)\, r \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Kennen wij verder aan de metaalatomen zoo groote massa's toe, dat zij, ondanks den stoot van een electron, in rust blijven, dan kunnen wij zeer gemakkelijk de snelheid van het electron na de botsing aangeven. Daar wij bij deze vraag mogen rekenen dat de

---

[1]) Verg. Lorentz, Les équations du mouvement des gaz et la propagation du son suivant la théorie cinétique des gaz, Arch. néerl. 16, p. 9.

verbindingslijn der middelpunten bij de botsing juist de richting der as van den kegel $d\omega$ heeft, behoeven wij slechts de snelheid van het electron vóór de botsing te ontbinden in een component langs die as en een tweede loodrecht daarop; terwijl de laatste component onveranderd blijft, wordt de richting van de eerste omgekeerd. Wij kunnen dit ook zoo uitdrukken: Wanneer men in het snelheidsdiagram door den oorsprong een vlak V brengt, loodrecht op de as van den kegel $d\omega$, dan springt bij de botsing het snelheidspunt van een electron naar zijn spiegelbeeld met betrekking tot dat vlak V over. Daaruit volgt aanstonds dat van alle electronen die vóór de botsing hunne snelheidspunten in het element $d\lambda$ hebben, na de botsing de snelheidspunten in een element $d\lambda_r$ zullen liggen, dat het spiegelbeeld van $d\lambda$ met betrekking tot het vlak V is. Omgekeerd kunnen van electronen, welker snelheidspunten eerst binnen $d\lambda_r$ vallen, de snelheidspunten door botsingen van den beschouwden aard in $d\lambda$ komen; het aantal gevallen waarin dit plaats heeft, vindt men door in (8) ζ, η, ξ te vervangen door de coördinaten van het spiegelbeeld van het punt (ξ, η, ζ), welke coördinaten wij ξ', η', ζ' zullen noemen. Ik doe hierbij opmerken dat wij aan $r \cos\vartheta\, d\lambda$ niets behoeven te veranderen, daar de lijnen, in het snelheidsdiagram uit den oorsprong naar de punten (ζ, η, ξ) en (ξ', η', ζ') getrokken, even lang zijn en gelijke hoeken met de as van den kegel maken, terwijl bovendien $d\lambda_r = d\lambda$ is. Wij hebben dus voor de aanwinst die de beschouwde groep per tijdseenheid ondergaat, tengevolge van botsingen, bij welke de verbindingslijn der middelpunten binnen den kegel $d\omega$ valt,

$$n R^2 f(\xi', \eta', \zeta')\, r \cos\vartheta\, d\lambda\, d\omega$$

en hieruit vindt men b, wanneer men $d\lambda$ weglaat en over al de kegelopeningen $d\omega$, die in aanmerking kunnen komen, integreert.

Voor het volgende is het 't gemakkelijkst, met gebruikmaking van (8) aanstonds een uitdrukking voor $b-a$ op te stellen; daardoor gaat de vergelijking (7) over in

$$n R^2 r \int \{ f(\xi', \eta', \zeta') - f(\xi, \eta, \zeta) \} \cos\vartheta\, d\omega =$$

$$= \frac{\partial f}{\partial \xi} X + \frac{\partial f}{\partial \eta} Y + \frac{\partial f}{\partial \zeta} Z + \frac{\partial f}{\partial x} \xi + \frac{\partial f}{\partial y} \eta + \frac{\partial f}{\partial z} \zeta + \frac{\partial f}{\partial t} \quad . \quad . \quad (10)$$

De waarden van ξ', η', ζ' zijn gemakkelijk aan te geven. Verstaat men onder f, g, h de hoeken tusschen de coördinaatassen en de as van den kegel $d\omega$, de laatste lijn in zoodanige richting getrokken, dat hij met de snelheid (ξ, η, ζ) den scherpen hoek ϑ maakt, dan is

$$\xi' = \xi - 2r \cos\vartheta \cos f,\quad \eta' = \eta - 2r \cos\vartheta \cos g,\quad \zeta' = \zeta - 2r \cos\vartheta \cos h, \quad (11)$$

door welke formules bevestigd wordt, dat de grootte der snelheid

(ξ', η', ζ'), die wij r' kunnen noemen, gelijk is aan de grootte r van de snelheid (ξ, η, ζ).

Wat de integratie in het eerste lid van (10) betreft, deze kan zoo worden opgevat, dat zij zich over een halven bol uitstrekt. Is nl. op een bol, in het snelheidsdiagram met den straal 1 om den oorsprong O als middelpunt beschreven, P het punt dat aan de richting (ξ, η, ζ) en Q het punt dat aan de richting (f, g, h) beantwoordt, dan moet men aan Q alle standen geven, bij welke zijn spherische afstand tot $P < \frac{1}{2}\pi$ is, terwijl voor $d\omega$ een element van het boloppervlak bij het punt Q kan worden genomen.

§ 5. Op het beschouwde oogenblik t zal in het punt (x, y, z) van het metaal een bepaalde temperatuur T bestaan en het getal N, dat wij de concentratie der beschouwde electronen-groep kunnen noemen, een bepaalde waarde hebben.

Het ligt nu voor de hand aan te nemen dat, wanneer T en N overal en voortdurend diezelfde waarden hadden, de verdeeling der verschillende snelheden over de electronen aan de bekende wet van MAXWELL zou beantwoorden, d. w. z. dat

$$f(\xi, \eta, \zeta) = Ae^{-hr^2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (12)$$

zou zijn. De constante A hangt met N samen volgens de formule

$$A = N\sqrt{\frac{h^3}{\pi^3}}, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (13)$$

terwijl het gemiddelde snelheidsquadraat bepaald wordt door

$$\overline{r^2} = \frac{3}{2h}.$$

Daar nu $\frac{1}{2} m \overline{r^2} = aT$ is, heeft men

$$h = \frac{3m}{4aT} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (14)$$

De afhankelijkheid der verschijnselen van de temperatuur zal dus bekend zijn, zoodra men weet hoe zij van h afhangen.

§ 6. Wanneer, zooals wij moeten onderstellen, de toestand in het metaal van punt tot punt verandert, zijn A en h functiën van x, y, z. Wij mogen dan de vergelijking (12) niet meer aannemen, maar kunnen toch altijd stellen

$$f(\xi, \eta, \zeta) = Ae^{-hr^2} + \varphi(\xi, \eta, \zeta), \quad \ldots\ldots \quad (15)$$

waarin φ een voorloopig onbekende functie is, die nu uit de vergelijking (10) moet worden afgeleid. Wij zullen aannemen, wat door de uitkomst zal worden bevestigd, dat de waarde van $\varphi(\xi, \eta, \zeta)$ zeer klein is in vergelijking met Ae^{-hr^2}. Dientengevolge mogen wij in het tweede lid van (10), welk lid reeds een van 0 verschillende waarde heeft, als men voor f de uitdrukking Ae^{-hr^2} substitueert, van $\varphi(\xi, \eta, \zeta)$

afzien. Het tweede lid wordt dus, wanneer wij den toestand stationair onderstellen, en ons nu verder tot het geval der in § 2 genoemde staaf bepalen,

$$\left(-2\,h\,A\,X-\frac{dA}{dx}-r^2\,A\,\frac{dh}{dx}\right)\xi\,e^{-hr^2}\quad.\quad.\quad.\quad.\quad(16)$$

In het eerste lid der vergelijking (10) mogen wij de functie φ niet verwaarloozen, daar dit lid 0 wordt, wanneer f de waarde (12) heeft, en dus alleen wegens de afwijking van de wet van MAXWELL de in (16) aangegeven grootte kan aannemen. Wegens het voorkomen van den factor ξ in (16) ligt het nu voor de hand te beproeven aan de vergelijking te voldoen door

$$\varphi\,(\xi,\eta,\zeta)=\xi\,\chi\,(r)\quad.\quad.\quad.\quad.\quad.\quad.\quad.\quad(17)$$

te stellen; het blijkt dat dit inderdaad mogelijk is. Is nl.

$$f\,(\xi,\eta,\zeta)=A\,e^{-hr^2}+\xi\,\chi\,(r)$$

en eveneens

$$f\,(\xi',\eta',\zeta')=A\,e^{-hr'^2}+\xi'\,\chi\,(r').$$

dan heeft men, daar $r'=r$ is, wegens (11),

$$f\,(\xi',\eta',\zeta')-f\,(\xi,\eta,\zeta)=-\,2\,r\cos\vartheta\cos f\,\chi\,(r),$$

zoodat het eerste lid van (10) overgaat in

$$-\,2\,n\,R^2\,r^2\,\chi\,(r)\int\cos^2\vartheta\cos f\,d\,\omega\,.\quad.\quad.\quad.\quad.\quad.\quad(18)$$

Zij nu μ de hoek, dien de snelheid (ξ,η,ζ), dus de bovengenoemde lijn OP met de x-as maakt, en ψ de hoek tusschen de vlakken QOP en XOP, dan gaat (18) over in

$$-\,2nR^2r^2\,\chi\,(r)\int_0^{\frac{1}{2}\pi}\int_0^{2\pi}\cos^2\vartheta\,(\cos\vartheta\cos\mu+\sin\vartheta\sin\mu\cos\psi)\sin\vartheta\,d\,\vartheta\,d\,\psi=$$

$$=-\,\pi\,n\,R^2r^2\,\chi\,(r)\cos\mu=-\,\pi\,n\,R^2\,\xi\,r\,\chi\,(r).$$

Dit aan (16) gelijkstellende, ziet men ξ wegvallen, zoodat werkelijk $\chi\,(r)$ als een functie van r alleen bepaald wordt. Uit de vergelijkingen (15) en (17) volgt dan, als wij ter afkorting

$$\frac{1}{\pi\,n\,R^2}=l\quad.\quad.\quad.\quad.\quad.\quad.\quad.\quad.\quad.\quad(19)$$

stellen,

$$f\,(\xi,\eta,\zeta)=A\,e^{-hr^2}+l\left(2h\,A\,X-\frac{dA}{dx}+r^2\,A\,\frac{dh}{dx}\right)\frac{\xi}{r}\,e^{-hr^2}\,.\quad(20)$$

Ik doe hierbij opmerken dat men, zooals men uit (9) kan afleiden, de door (19) bepaalde grootheid l de gemiddelde vrije weglengte der electronen kan noemen, en dat de termen met $\frac{dA}{dx}$ en $\frac{dh}{dx}$ in (20) zeer klein zullen zijn in vergelijking met den term $A\,e^{-hr^2}$, zoolang

de toestand van het metaal in twee punten, die op een afstand l van elkaar liggen, zeer weinig verschillend is. Deelt men nl. de bedoelde termen door $A\,e^{-hr^2}$, dan zijn de uitkomsten van de orde van grootte

$$\frac{l\,\frac{dA}{dx}}{A} \text{ en } l\,\overline{r^2}\,\frac{dh}{dx},$$

bij welke laatste uitdrukking in aanmerking moet worden genomen dat $\overline{r^2}$ van dezelfde orde is als $\frac{1}{h}$.

Deelt men ook den term met X in de vergelijking (20) door $A\,e^{-hr^2}$, dan komt er

$$2\,h\,l\,X.$$

Daar nu $2\,l\,X$ de tweede macht der snelheid is, die een electron zou verkrijgen, wanneer het zonder beginsnelheid over een afstand l aan de uitwendige kracht $m\,X$ was onderworpen, zal ook die term met X zeer klein zijn in vergelijking met $A\,e^{-hr^2}$, wanneer de bedoelde snelheid veel kleiner is dan de molekulaire snelheid der electronen.

Uit deze beschouwingen blijkt dat men zeker in zeer vele gevallen, zooals wij boven gedaan hebben, in het tweede lid der vergelijking (7) van de functie $\varphi\ (\xi, \eta, \zeta)$ mag afzien.

Alleen zou dat niet geoorloofd zijn, wanneer twee metalen door een oppervlak scherp van elkaar waren gescheiden. Wij zullen daarom, wanneer in het vervolg sprake is van twee elkaar aanrakende metalen, onderstellen dat deze door een laag van zekere dikte, in welke de eigenschappen geleidelijk veranderen, van elkaar gescheiden zijn; wanneer wij dan aannemen dat de dikte dier laag zeer groot is in vergelijking met l, zullen in (20) de termen met $\frac{dA}{dx}$ en $\frac{dh}{dx}$ weer zeer klein zijn ten opzichte van den eersten term. Hetzelfde zal het geval zijn, wat den term met X betreft, want wij mogen ons wel voorstellen dat de in de overgangslaag werkende krachten eerst dan een noemenswaardige snelheid aan een electron (zonder beginsnelheid) kunnen geven, wanneer zij daarop over een afstand, gelijk aan een merkbaar deel der dikte van de laag werken.

Dat nu sommige grootheden (potentiaalverschil en PELTIER-effect) die wij voor de grens van twee metalen zullen berekenen, ook bij een scherpe afscheiding de waarden zouden hebben, die wij er voor vinden, kunnen wij door deze kinetische beschouwingen niet bewijzen; wij mogen het echter op thermodynamische gronden verwachten.

§ 7. Nu wij in (20) de wet der snelheidsverdeeling gevonden hebben, kunnen wij de gezochte grootheden ν en W (§ 1) bere-

kenen. Substitueert men de waarde (20) in (4) en (5),[1] dan leidt de term $A e^{-hr^2}$ tot een uitdrukking die onder het integraalteeken den factor ξ bevat, en dus bij integratie over het geheele snelheidsdiagram verdwijnt. De overige termen van (20) geven integralen, die den factor ξ^2 bevatten en die men gemakkelijk vindt, wanneer men dien factor door $\frac{1}{3} r^2$, het element $d\lambda$ door $4 \pi r^2 d r$ vervangt, en dan van $r = 0$ tot $r = \infty$ integreert. Voert men $r^2 = s$ als nieuwe veranderlijke in, dan komt men tot de drie integralen

$$\int_0^\infty s e^{-hs} d s, \quad \int_0^\infty s^2 e^{-hs} d s \text{ en } \int_0^\infty s^3 e^{-hs} d s,$$

waarvan de waarden zijn:

$$\frac{1}{h^2}, \quad \frac{2}{h^3}, \quad \text{en} \quad \frac{6}{h^4}.$$

Ten slotte vindt men voor den „electronenstroom" en den warmtestroom

$$\nu = \frac{2}{3} \pi l \left[\frac{1}{h^2} \left(2 h A X - \frac{d A}{d x} \right) + 2 \frac{A}{h^3} \frac{dh}{dx} \right] \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

$$W = \frac{2}{3} \pi m l \left[\frac{1}{h^3} \left(2 h A X - \frac{dA}{dx} \right) + 3 \frac{A}{h^4} \frac{dh}{dx} \right] \quad . \quad . \quad (22)$$

Met deze uitdrukkingen zullen wij nu verder werken; daarbij zal ik nog aannemen, dat zij, als men maar een geschikte waarde aan l toekent, ook doorgaan bij andere onderstellingen omtrent de metaalatomen en de werking die deze op de electronen uitoefenen. Deze opvatting brengt mede dat wij, zoo wij met verschillende soorten van electronen te doen hebben, de mogelijkheid open laten, dat de gemiddelde vrije weglengte voor deze niet dezelfde is. Ook kunnen wij onderstellen dat, voor elke soort electronen, l van de temperatuur afhangt.

Voorloopig bepalen wij ons tot het geval dat er maar één soort vrije electronen is; het meer algemeene geval hoop ik in een latere mededeeling te behandelen.

§ 8. Uit (21) kunnen wij nu vooreerst een uitdrukking voor het *electrisch geleidingsvermogen* σ van het metaal afleiden.

Daartoe onderstellen wij dat in een homogene metaalstaaf, die overal op dezelfde temperatuur wordt gehouden, een electrische kracht E in de richting der lengte werkt. Daar elk electron dan aan een kracht $e E$ is onderworpen, heeft men

---

[1] Het verdient opmerking dat de waarde (20), zooals het geval moet zijn, voor het aantal electronen per volume-eenheid N en voor het gemiddelde snelheidsquadraat $\frac{3}{2h}$ oplevert.

$$X = \frac{e\,E}{m};$$

verder is $\frac{dA}{dx} = 0$ en $\frac{dh}{dx} = 0$, zoodat (21) overgaat in

$$\nu = \frac{4\pi l A e}{3hm} E.$$

Men vindt hieruit den electrischen stroom per eenheid van doorsnede, wanneer men met e vermenigvuldigt, en vervolgens het geleidingsvermogen, als men door E deelt. Dus wordt

$$\sigma = \frac{4\pi l A e^2}{3hm}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

of, wanneer men de betrekkingen (13) en (14) in aanmerking neemt, en onder u een snelheid verstaat, waarvan de tweede macht het gemiddelde snelheidsquadraat $\frac{3}{2h}$ der warmtebeweging is,

$$\sigma = \sqrt{\frac{2}{3\pi}} \cdot \frac{lNe^2u}{aT} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

De waarde die DRUDE in zijne aangehaalde verhandeling vindt, is

$$\sigma = \frac{1}{4} \frac{lNe^2u}{aT}.$$

§ 9. In de tweede plaats beschouwen wij het geleidingsvermogen voor warmte, dat wij in arbeidseenheden uitgedrukt, door k voorstellen. Daartoe stellen wij ons voor dat de staaf op verschillende plaatsen op ongelijke temperatuur wordt gehouden. Wanneer nu aanvankelijk $X = 0$ is, zal blijkens (21) een electrische stroom ontstaan. Daardoor ontstaan tusschen de doorsneden der staaf, die wij geïsoleerd onderstellen, potentiaalverschillen, en deze groeien zoolang aan tot de electrische ladingen niet meer veranderen, d. w. z. totdat $\nu = 0$ is geworden.

In den eindtoestand is derhalve

$$2hAX - \frac{dA}{dx} = -2\frac{A}{h}\frac{dh}{dx} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

en substitueert men dit in (22), dan vindt men, als men weer van (14) gebruik maakt,

$$W = -\frac{8\pi l A a}{9h^2} \frac{dT}{dx}.$$

Hieruit volgt

$$k = \frac{8\pi l A a}{9h^2}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

of

$$k = \frac{8}{9}\sqrt{\frac{2}{3\pi}}\, l\,N\,a\,u, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

terwijl DRUDE vindt

$$k = \frac{1}{3} l N a u .$$

De verhouding der beide geleidingsvermogens wordt nu

$$\frac{k}{\sigma} = \frac{8}{9} \left(\frac{a}{e}\right)^2 T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (28)$$

in plaats van

$$\frac{k}{\sigma} = \frac{4}{3} \left(\frac{a}{e}\right)^2 T,$$

zooals uit de formules van DRUDE volgt.

De gevolgtrekkingen waartoe deze natuurkundige geraakt, dat $\frac{k}{\sigma}$ onafhankelijk van den aard van het metaal en evenredig met de absolute temperatuur zou zijn, zooals voor vele metalen door de metingen bij benadering bevestigd wordt, blijven dus bestaan [1]). Alleen wat de absolute waarden betreft, leiden onze formules tot eenigszins andere uitkomsten.

Uit (28) volgt

$$\frac{aT}{e} = \sqrt{\frac{9}{8} \frac{k}{\sigma} T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (29)$$

en, wanneer men onderstelt dat de lading e van een electron even groot is als die van een waterstofion in een electrolyt, heeft men ook

$$\frac{aT}{e} = 3p,$$

als p den druk voorstelt, dien een waterstofmassa bij de temperatuur T uitoefent, wanneer in de volume-eenheid een electrochemisch aequivalent aanwezig is. Dan is nl. het aantal atomen $\frac{1}{e}$, dus het aantal molekulen $\frac{1}{2e}$. Daar nu de gemiddelde kinetische energie van een gasmolekuul aT is, bedraagt de gezamenlijke kinetische energie in de volume-eenheid $\frac{aT}{2e}$ en de getalwaarde van den druk per vlakte-eenheid is hiervan, zooals men weet, twee derde.

Bezigt men de gebruikelijke electromagnetische eenheden en overi-

$$3p = 38.$$

[1]) Deze uitkomsten kunnen alleen verkregen worden, wanneer wij aannemen, dat de botsingen tegen metaalatomen de hoofdrol spelen. De botsingen tusschen de electronen onderling hebben nl. wel invloed op de warmtegeleiding, maar niet op de electriciteitsgeleiding (daar hierbij *alle* electronen zich naar dezelfde zijde bewegen). Zij zouden dus de standvastigheid der verhouding van de geleidingsvermogens verstoren. Verg. THOMSON, l. c., p. 146.

gens het C. G. S. stelsel, dan is het electrochemisch aequivalent van waterstof 0,000104; daaruit volgt, als men $T = 273° + 18°$ stelt,

Aan den anderen kant is volgens de metingen van JAEGER en DIESSELHORST voor zilver bij de genoemde temperatuur

$$\frac{k}{\sigma} = 6,85 \times 10^{10},$$

wat, in (29) gesubstitueerd, geeft

$$\frac{aT}{e} = 47.$$

De overeenstemming tusschen de twee gevonden getallen, voor welke zeer van elkaar verschillende verschijnselen de gegevens hebben opgeleverd, is voldoende om ons te doen vertrouwen dat men met een theorie zooals de door DRUDE en nu hier in anderen vorm ontwikkelde, op den goeden weg is. [1])

§ 10. Stellen wij den potentiaal door φ voor, dan moeten wij in (25) stellen

$$X = -\frac{e}{m}\frac{d\varphi}{dx},$$

zoodat de vergelijking ons in staat stelt, zoodra wij X als functie van T, of A als functie van h kennen, het potentiaalverval in elk punt der staaf en dus ook het potentiaalverschil tusschen de uiteinden te berekenen.

Wij zullen de bepaling van zulk een potentiaalverschil voor een algemeener geval uitvoeren. Vooraf merken wij op dat de vergelijkingen (21) en (22) ook op een dunne gebogen draad of staaf kunnen worden toegepast, waarbij wij nog kunnen aannemen dat de loodrechte doorsnede Σ geleidelijk van punt tot punt verandert. De lijn die door de zwaartepunten der loodrechte doorsneden loopt, noemen wij de *as* van den geleider; onder x kunnen wij nu den van een vast punt langs die as gemeten afstand verstaan. Wij zullen aannemen dat de eigenschappen van het metaal en de temperatuur in elke loodrechte doorsnede overal hetzelfde zijn, maar dat zij van de eene doorsnede tot de andere veranderen, zoodat zij van x afhangen. Door nu verschillende onderstellingen hieromtrent te maken, krijgen wij verschillende *ketens*, uit een enkel metaal of verschillende metalen samengesteld, en met willekeurige temperatuurverdeeling.

[1]) Bezigt men in plaats van (28) de formule van DRUDE, dan wordt deze overeenstemming nog beter. Zie, wat de absolute waarde van $\frac{k}{\sigma}$ betreft, ook REINGANUM, Theoretische Bestimmung des Verhältnisses von Wärme- und Elektrizitätsleitung der Metalle aus der DRUDE'schen Elektronentheorie, Ann. Phys., 2 (1900), p. 398.

Ter wille van de algemeenheid zullen wij nu ook nog onderstellen, dat overal waar het metaal niet homogeen is, de electronen door „moleculaire" krachten van dezen of genen aard, die zij van de metaalatomen ondervinden, naar de eene of de andere zijde worden voortgedreven, zooals HELMHOLTZ lang geleden ter verklaring van de verschijnselen der contact-electriciteit heeft aangenomen. Wij brengen deze krachten het eenvoudigst in rekening door het daaraan beantwoordende arbeidsvermogen van plaats V in te voeren, dat een electron ten opzichte van de metaalatomen heeft; die grootheid is overal waar het metaal niet homogeen is, met x veranderlijk, maar in elk homogeen metaal een constante. Wij zullen ons voorstellen dat dit laatste ook nog geldt, wanneer de temperatuur in het metaal niet overal dezelfde is. Duiden wij den potentiaal weer met φ aan, dan kunnen wij nu X in twee deelen splitsen,

$$\left.\begin{array}{c} X = X_m + X_e, \\ X_m = -\frac{1}{m}\frac{dV}{dx},\quad X_e = -\frac{e}{m}\frac{d\varphi}{dx} \end{array}\right\} \quad \ldots \ldots \quad (30)$$

Wij beschouwen nu een *open* keten; de uiteinden daarvan noemen wij P en Q en wij rekenen x van af het eerste naar het tweede einde. Door $v = 0$ te stellen, en (30) in aanmerking te nemen, vindt men uit (21) voor den stationairen toestand

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\frac{1}{e}\frac{dV}{dx} - \frac{m}{e}\frac{d}{dx}\left(\frac{1}{h}\right) - \frac{m}{2eh}\frac{d \log A}{dx} \quad \ldots \quad (31)$$

en dus door integratie

$$\varphi_Q - \varphi_P = \frac{1}{e}\left(V_P - V_Q\right) + \frac{m}{e}\left(\frac{1}{h_P} - \frac{1}{h_Q}\right) - \\ - \frac{m}{2e}\int_P^Q \frac{1}{h}\frac{d \log A}{dx}\, dx \quad \ldots \quad (32)$$

Hieruit kan men het potentiaalverschil in verschillende gevallen afleiden.

a. Wanneer de temperatuur, en dus h, overal hetzelfde is, wordt

$$\varphi_Q - \varphi_P = \frac{1}{e}\left(V_P - V_Q\right) + \frac{m}{2eh}\left(\log A_P - \log A_Q\right) \quad . \quad (33)$$

Het potentiaalverschil is dan van 0 verschillend, wanneer de uiteinden van de keten uit verschillend metaal bestaan. Men ziet dat men het in zulk een geval bestaand potentiaalverschil zoowel door een ongelijkheid van V_P en V_Q, dus uit „moleculaire" krachten (HELMHOLTZ) als uit een ongelijkheid van A_P en A_Q, d. w. z. van de concentraties der electronen in de twee metalen (DRUDE) kan verklaren.

Dat (33) 0 is wanneer de uiteinden van de keten uit hetzelfde metaal bestaan en dat de wet der spanningsreeks in de vergelijking ligt opgesloten, behoeft niet nader aangewezen te worden.

b. Als de keten overal uit hetzelfde metaal bestaat en dus A een functie van h is, geeft (32) altijd de waarde 0, zoodra de eindpunten van de keten op dezelfde temperatuur wórden gehouden, onverschillig hoe verder de temperatuur verdeeld is.

c. Het potentiaalverschil tusschen de uiteinden van een geopende thermo-electrische keten, dat wij als maat voor de electromotorische kracht F van die keten mogen beschouwen, kunnen wij op de volgende wijze berekenen. Wij stellen ons voor, van P naar Q langs de keten gaande, 1° van P tot een doorsnede R' het metaal I met een temperatuur, die van T_P tot T'' verandert; 2° van R' tot S' een geleidelijke overgang van het metaal I tot het metaal II (§ 6) in een laag waar de temperatuur overal T'' is; 3° van S' tot S'' het metaal II met een temperatuur die van T'' tot T''' verandert; 4° van S'' tot R'' weer, bij overal gelijke temperatuur T''', een geleidelijke overgang van het metaal II tot het metaal I en eindelijk 5° van R'' tot Q het metaal I met een temperatuur die van T''' overgaat in $T_Q = T_P$. Zooals men ziet, bestaan de uiteinden van de keten uit hetzelfde metaal en hebben zij dezelfde temperatuur. In de vergelijking (32) hebben wij nu alleen met den laatsten term te doen, en wij vinden door partieele integratie

$$F = \frac{m}{2e}\int_P^Q \log A \frac{d}{dx}\left(\frac{1}{h}\right) dx \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (34)$$

De hierin voorkomende integraal kunnen wij in vijf deelen, behoorende bij de bovengenoemde deelen van de keten, splitsen.

Onderscheiden wij de verschillende te pas komende waarden van h en A door geschikte indices, en bedenken wij dat in het tweede deel h overal dezelfde waarde heeft, en eveneens in het vierde, dan hebben wij

$$\int_{R'}^{S'} \log A \frac{d}{dx}\left(\frac{1}{h}\right) dx = 0, \quad \int_{S''}^{R''} \log A \frac{d}{dx}\left(\frac{1}{h}\right) dx = 0.$$

$$\int_P^{R'} \log A \frac{d}{dx}\left(\frac{1}{h}\right) dx + \int_{R''}^{Q} \log A \frac{d}{dx}\left(\frac{1}{h}\right) dx = \int_{h''}^{h'} \log A_I \frac{d}{dh}\left(\frac{1}{h}\right) dh,$$

waarin h' en h'' de waarden zijn, die aan de temperaturen T'' en T''' in R' en R'' beantwoorden, en evenzoo

$$\int_{S'}^{S''} \log A \frac{d}{dx}\left(\frac{1}{h}\right) dx = \int_{h'}^{h''} \log A_{II} \frac{d}{dh}\left(\frac{1}{h}\right) dh.$$

De uitkomsten samenvattende, vinden wij uit (34) voor de gezochte electromotorische kracht

$$F = \frac{m}{2e} \int_{h'}^{h''} \log \frac{A_I}{A_{II}} \frac{1}{h^2} dh,$$

of eindelijk, wegens (13) en (14)

$$F = \frac{2\,a}{3\,e} \int_{T'}^{T''} \log \frac{N_{II}}{N_I} dT. \quad \ldots\ldots \quad (35)$$

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan: Mededeelingen uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden Supplement n°. 10 Dr. J. E. VERSCHAFFELT: *„Over den invloed van verontreinigingen op de kritische verschijnselen van enkelvoudige stoffen en de verklaring van de proeven van* TEICHNER."

(Mede aangeboden door den Heer J. D. VAN DER WAALS).

§ 1. *Inleiding.* Dat kleine bijmengselen een belangrijken invloed op de kritische verschijnselen van eene enkelvoudige stof moeten hebben, is door KAMERLINGH ONNES en zijne leerlingen herhaaldelijk op den voorgrond gesteld. Die overtuiging deed hen de verklaring der abnormale verschijnselen bij het kritisch punt, uit welke sommige waarnemers twijfel aan de opvatting van ANDREWS en VAN DER WAALS putten, bij voorkeur in geringe bijmengselen zoeken en voerde tot verschillende onderzoekingen in het Leidsche laboratorium, waarbij aan het zuiveren der onderzochte stoffen steeds de grootste zorg werd besteed,

Reeds in Med. n°. 8, p. 15 (Zitt. Versl. Oct. '93), heeft KUENEN de beteekenis van vertragingsverschijnselen, tengevolge van ongelijkmatige verspreiding van bijmengselen, uiteengezet. In Med. n°. 11 (Zitt. Versl. Mei '94), toonde hij proefondervindelijk aan, dat, wanneer zuivere stoffen genomen worden, de door GALITZINE gevonden afwijkingen niet werden waargenomen. Med. n°. 68, p. 4 (Zitt. Versl. Mrt. '01 p. 652), had tot onderwerp het meeningsverschil van DE HEEN en KAMERLINGH ONNES over de beteekenis van de bekende proeven van den eerste, waarvan de uitkomsten door den laatste aan bijmengselen werden toegeschreven. Aan eenige voorloopige

proeven, naar aanleiding van dit meeningsverschil te Leiden verricht, werd door mij deelgenomen. Zij vestigden bij ons de overtuiging, dat systematische correcties aan DE HEEN's waarnemingen moesten worden aangebracht, en dat de laatste daardoor in overeenstemming met de opvattingen van ANDREWS en VAN DER WAALS zouden komen [1]).

Volgens de Med. n°. 68 op p. 13 (Zitt. Versl. Mrt '01, p. 660) door KAMERLINGH ONNES volgehouden meening, zouden inderdaad de gevonden afwijkingen voor een groot deel aan verontreinigingen moeten worden toegeschreven, en met behulp van de leer der mengsels [2]) van VAN DER WAALS l. c. p. 6 (Zitt. Versl. p. 654) moeten worden verklaard: verder zou het karakter der op grond van verontreiniging te verwachten afwijkingen, wanneer men lette op de verandering van den moleculairen druk, juist dat der door DE HEEN waargenomene zijn, terwijl de verandering van den moleculairen druk door bijmengsels, al moge deze bij een kleine hoeveelheid bijmengsel ook slechts gering zijn, toch, wegens de groote samendrukbaarheid van de stof bij den kritischen toestand, tot belangrijke dichtheidsverschillen zou kunnen leiden l. c. p. 13 (Zitt. Versl. p. 661).

Intusschen was het toen niet mogelijk een juist oordeel over den invloed van bijmengselen en de daarvoor aan te brengen correcties te vormen. Terwijl andere correcties, die waarschijnlijk moesten worden aangebracht, en die een zelfden invloed konden hebben, uitvoeriger werden gediscussieerd, kon, wat de correctie voor verontreinigingen betreft, slechts vermeld worden l. c. p. 6 (Zitt. Versl. p. 654) dat metingen in het laboratorium verricht werden, welke over den invloed van kleine bijmengselen het gewenschte licht zouden verspreiden.

Van deze metingen zijn die over mengsels van CO_2 en H_2 van mij zelven (Med. n°. 45 (Dec. '98) en 47 (Febr. '99)) en die over CO_2 en O_2 van KEESOM (Med. n°. 88 (Sept., Oct., Nov. '03) sedert gepubliceerd. Verder zijn in de reeks van bijdragen tot de kennis van het ψ-vlak van VAN DER WAALS verschillende berekeningen van KEESOM (Med. n°. 75 (Nov. '01) en 79 (Mrt. '02)) en mij zelven (Med. n°. 81 (Oct. '02 en Suppl. n°. 6 (Febr. en Mei '03) opgenomen, welke door toepassing van de wet der overeenstemmende toestanden volgens KAMERLINGH ONNES bij verontreinigde stoffen, alle afwijkingen van de eigenschappen der zuivere stoffen terugbrengen tot de kennis van de twee grootheden $\alpha = \frac{1}{T_k}\left(\frac{dT_{xk}}{dx}\right)_{x=0}$ en $\beta = \frac{1}{p_k}\left(\frac{dp_{xk}}{dx}\right)_{x=0}$ en van de empirische toestandsvergelijking.

[1]) Een zorgvuldiger herhaling dier voorloopige proeven is te Leiden spoedig na de polemiek met DE HEEN ter hand genomen.

[2]) Zie ook HARTMAN, Communic. from the Labor. of Phys. at Leiden Suppl. n°. 3 p. 47.

Ik heb van de verkregen uitkomsten thans gebruik gemaakt om na te gaan welke dichtheidsverschillen men in een CAGNIARD DE LA TOUR'sche buis zal waarnemen, in welke CO_2 met een gering breukdeel moleculen O_2 vermengd, is gebracht, wanneer men daarin, op de door TEICHNER [1]) aangegeven wijze, drijvertjes ter bepaling van de dichtheid brengt. Ik heb daarbij bevestigd gevonden, dat het karakter der afwijkingen, die men tengevolge van kleine bijmengselen bij de proeven van TEICHNER (zoo druk- en temperatuurevenwicht bestaat) zou vinden, geheel met dat der waargenomene overeenkomt.

Belangrijk schijnt mij de uitkomst, dat op grond van de kennis van het gedrag der mengsels van CO_2 en O_2 berekend kan worden, dat reeds zeer kleine hoeveelheden O_2 in CO_2 (enkele 0,001 mol.) voldoende zijn om dichtheidsverschillen als die door DE HEEN met CO_2 werden waargenomen te weeg te brengen. Soortgelijke kleine bijmengselen, als met behulp van welke men DE HEEN's proeven kan verklaren, zal men ook, zoolang het tegendeel niet bewezen is, mogen aannemen in CCl_4, met hetwelk TEICHNER zijne proeven heeft verricht. Ik meen dan ook, dat de proeven van TEICHNER, welke uit een experimenteel oogpunt minder te wenschen overlaten dan die van DE HEEN, op deze wijze moeten worden verklaard. Zij worden thans met zooveel mogelijk gezuiverd CO_2 in het laboratorium te Leiden herhaald, terwijl om alle twijfel aan temperatuurevenwicht weg te nemen [2]) thermoelementen in het buisje zijn ingesmolten.

§ 2. *Verschil in dichtheid van twee phasen met weinig verschillend gehalte aan bijmengsel, wanneer druk en temperatuurevenwicht bestaat.* Wij stellen ons nu voor dat zich in een buis, bij een temperatuur T, die slechts weinig verschilt van de kritische T_k der zuivere stof, twee lagen bevinden, waarvan de eene per gram-molecuul x_1 mol. van het bijmengsel bevat, de ander x_2 mol.: de druk wordt dezelfde ondersteld [3]), nl. gelijk aan p, eveneens weinig verschillende van den kritischen druk p_k der zuivere stof. Om van een mengsel met een (oneindig kleine) mengverhouding x de dichtheid te bepalen, kan men als volgt te werk gaan. De grootheden α, β en $\gamma = \alpha - \beta$ bepalen de kritische elementen T_{xk}, p_{xk}, v_{xk} van het punt, dat voor het

[1]) DRUDE's Ann., 13, 595, 1904. De verklaring van de proeven van TEICHNER sluit in zich die der proeven van GALITZINE, waarbij de dichtheid op verschillende hoogte in buisjes langs optischen weg werd bepaald. GOUY (C. R. 116 p. 1289, Juni '93) heeft in met koolzuur gevulde buisjes even beneden de kritische temperatuur eene langzame verplaatsing van den meniscus waargenomen, en dit verschijnsel m. i. terecht aan verontreinigingen toegeschreven.

[2]) Verg. VILLARD, Compt. rend., 118 en Med. n°. 68 (Mrt. '01).

[3]) Wij verwaarloozen hier dus den invloed der zwaartekracht, die veel kleiner is dan die der verontreinigingen, en bovendien de dichtheidsverschillen nog grooter maakt.

mengsel met het kritisch punt der zuivere stof overeenkomt, in eerste benadering (Med. n°. 81 verg. (14)) door de vergelijkingen:

$$T_{xk} = T_k(1 + \alpha x),\ p_{xk} = p_k(1 + \beta x),\ v_{xk} = v_k(1 + \gamma x).$$

Met de waarnemingstemperatuur T d. i. de temperatuur van het mengsel, komt dus overeen een temperatuur T' der zuivere stof, zoodanig dat $\frac{T'}{T} = \frac{T_k}{T_{xk}}$; in eerste benadering kunnen we dus schrijven $T' = T(1 - \alpha x)$. Evenzoo komt met den waargenomen druk p (druk van het mengsel), de druk $p' = p(1 - \beta x)$ voor de zuivere stof overeen. Stel nu dat bij de temperatuur T' en den druk p' de zuivere stof het moleculairvolume v' inneemt, een volumen dat men uit de empirische toestandsvergelijking kan berekenen of op een isothermendiagram aflezen, dan is het moleculairvolumen van het beschouwde mengsel, in de waargenomen omstandigheden (T, p), $v = v'\ (1 + \gamma x)$.

Als men de waarde van v bepaalt, hetzij door berekening, hetzij met behulp van een diagram, dan vindt men dat, wanneer de verhouding $\frac{\beta}{\alpha}$ veel verschilt van $\frac{T_k}{p_k}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{vk} = \left(\frac{\partial \mathfrak{p}}{\partial \mathfrak{t}}\right)_k = 7{,}3$ [1]) zie Suppl. n°. 6, p. 14, (Zitt. Versl. Mei '03, p. 75), tengevolge van het eigenaardige verloop der isothermen in de nabijheid van het kritisch punt, het verschil $v' - v_k$ veel grooter is (van lagere orde is, $\frac{1}{3}$ namelijk) dan de correctieterm $v' \gamma x$. Om die reden, en ook wegens de onzekerheid der bij een bepaalden druk behoorende volumina, alweer tengevolge van dat verloop der isothermen, is het wel geoorloofd geen onderscheid te maken tusschen v en v', d. w. z. den correctieterm $v' \gamma x$ te verwaarloozen [2]). Het is evenwel onze bedoeling de dichtheid van het mengsel te bepalen, zoodat we moeten bedenken dat v het volumen is ingenomen door $M_1(1 - x) + M_2 x$ gr., M_1 en M_2 zijnde de moleculairgewichten van zuivere stof en bijmengsel. Daaruit volgt de dichtheid $\frac{M_1(1 - x) + M_2 x}{v}$, waarvoor we, om dezelfde reden als zooeven, mogen stellen $\frac{M}{v'}$, d. i. de dichtheid der zuivere stof zelve, bij de temperatuur T' en onder den druk p'.

[1]) We zullen aanstonds zien dat, in de tot nog toe bekende gevallen, aan die voorwaarde goed wordt voldaan.

[2]) De omstandigheid, dat we het verschil tusschen de v's voor twee mengsels moeten bepalen, verandert niets aan deze gevolgtrekking. Men vindt nl. dat ook het verschil tusschen v_1' en v_2' van lagere orde $\left(\frac{1}{3}\right)$ is dan de eerste.

Uit deze beschouwing mogen we besluiten, dat de dichtheden van de twee mengsels x_1 en x_2 bij eene temperatuur, die nagenoeg de kritische temperatuur van de zuivere stof T_k is, bij benadering kunnen worden afgelezen op een p, ϱ diagram van de isothermen der zuivere stof. men zoekt op de isothermen, waarvan de temperaturen zijn $T_1' = T_k(1-\alpha x_1)$ en $T_2' = T_k(1-\alpha x_2)$, twee punten waarvoor de drukkingen respectievelijk $p_1' = p_k(1-\beta x_1)$ en $p_2' = p_k(1-\beta x_2)$ zijn.

Behalve deze twee tot nog toe beschouwde lagen bevat de buis in werkelijkheid echter meerdere lagen van verschillende samenstelling, daar de samenstelling geleidelijk verandert [1]). Bepalen we nu voor verschillende mengverhoudingen de dichtheden bij dezelfde temperatuur en druk, dan krijgen we punten, die alle op eene zelfde kromme lijn liggen: deze lijn stelt dus voor hoe de dichtheid in zoo'n buis verandert; uit het verloop van die lijn, dat sterk gelijkt op dat van eene isotherme in de nabijheid van het kritisch punt, volgt dadelijk dat de stof in de buis aanzienlijke dichtheidsverschillen moet vertoonen.

Ik zal nu aannemen dat tusschen de twee uiteinden van de buis een zeker verschil in samenstelling bestaat; dan hangt het grootste dichtheidsverschil, behalve van de α en β voor de beschouwde stoffen, en van het verschil in samenstelling, nog af van de temperatuur, van de gemiddelde dichtheid en van de gemiddelde mengverhouding. Ziehier, ten eerste, voor die mengsels, waarvan de α en β reeds bekend zijn, het dichtheidsverschil, dat overeenkomt met $x_2 - x_1 = 0.001$ wanneer de temperatuur ongeveer de kritische is van de zuivere stof en de gemiddelde dichtheid ook de kritische is:

CO_2	met 0.001 mol.	CH_3Cl	. $\alpha =$	0.378	. $\beta =$	0.088	. $\Delta = 34$	der kr. d.
CH_3Cl	„	„ „ CO_2	. $\alpha =$	− 0.221	. $\beta =$	0.281	. $\Delta = 31$	
CO_2	„	„ „ H_2	. $\alpha =$	− 1.17	. $\beta =$	− 1.62	, $\Delta = 42$	
CO_2	„	„ „ O_2	. $\alpha =$	− 0.66	. $\beta =$	− 1.09	. $\Delta = 36$.	

Ziehier welke dichtheidsverschillen men verder zou waarnemen in koolzuur met kleine hoeveelheden zuurstof, bij eenige verschillende concentratieverschillen en temperaturen, de gemiddelde dichtheid nog steeds de kritische zijnde:

[1]) Wat hier gezegd wordt van een toevallige verontreiniging is ook toepasselijk op de proeven van CAILLETET en COLARDEAU (Compt. rend., 108, 1280, 1889), waarbij jodium, dat in vloeibaar koolzuur was opgelost, zich bij de temperatuur, waarbij de meniscus verdween, niet gelijkmatig over de buis verspreidde, en op de soortgelijke proeven van HAGENBACH (Drude's Ann., 5, 276, 1901), die zouten in vloeibaar zwaveligzuur oploste. Deze proeven, waarbij opzettelijk een bijmengsel werd toegevoegd, zijn dus ten onrechte als argument aangevoerd tegen de voorstelling van ANDREWS en VAN DER WAALS; HAGENBACH heeft trouwens zelf de oorzaak der door hem gevonden afwijking ingezien.

t	$x_2 - x_1 = 0.001$	$x_2 - x_1 = 0.0005$	$x_2 - x_1 = 0.0001$
31°,0	$\Delta = 36\%$	$\Delta = 30\%$	$\Delta = 17\%$
31°,5	24	17	6
32°	17	10	2,5
33°	12	5	$\pm \frac{1}{2}$
34°	6	3	$\pm \frac{1}{2}$

Hoe het dichtheidsverschil afhangt van de gemiddelde dichtheid der stof merkt men aan het volgende tabelletje, dat betrekking heeft op koolzuur met zuurstof, bij eene temperatuur van ongeveer 31° en voor $x_2 - x_1 = 0.001$

Gem. dichth.	$1.3\varrho_k$	$\Delta = 3\%$
	1.2	8
	1.1	24
	1.0	36
	0.9	24
	0.8	6
	$0.7\varrho_k$	1.5%

Ziehier ten slotte hoe, voor koolzuur met zuurstof, bij eene temperatuur van 31° ongeveer, de gemiddelde dichtheid de kritische zijnde en $x_2 - x_1 = 0.001$, het dichtheidsverschil afhangt van de gemiddelde samenstelling.

$\frac{1}{2}(x_2 + x_1) = 0.0005$	$\Delta = 36\%$.
0.005	17
0.01	12
0.015	6

Alle deze getallen hebben betrekking op koolzuur met zuurstof als verontreiniging; het is nu waarschijnlijk dat deze uitkomsten ook ten naasten bij op koolzuur met stikstof, dus ook met lucht, toepasselijk zullen zijn, en waar KEESOM in met veel moeite gezuiverd koolzuur nog circa 0.00025 mol. lucht vond, is de mogelijkheid van een verklaring der met koolzuur waargenomen anomalieën door luchtverontreiging volstrekt niet uitgesloten.

De verandering van het dichtheidsverschil met de gemiddelde dichtheid herinnert aan een vroeger door mij vervaardigd diagram omtrent de proeven van DE HEEN (zie Med. n°. 68 Naschrift p. 26. Zitt. Versl. April 1901, p. 751); in Med. n°. 68, Naschrift p. 22, (Zitt. Versl. April 1901 p. 747) werd door KAMERLINGH ONNES een zelfde diagram afgeleid voor het verloop, dat uit temperatuurverschillen zou volgen, zoodat een deel der door DE HEEN waargenomen afwijkingen ook nog aan temperatuurverschillen te wijten kan zijn.

§ 3. *Overzicht van de proeven van* TEICHNER. De invloed van verontreinigingen geeft van de waarnemingen van TEICHNER eene volledige qualitatieve verklaring. De uitkomsten van zijn tweede reeks waarnemingen, waarvan ik alleen die boven de kritische temperatuur heb genomen, heb ik in fig. 1 aanschouwelijk gemaakt. De ligging der drijvertjes heb ik op verticale lijnen aangegeven en de plaatsen, door een zelfde bolletje bij verschillende temperaturen ingenomen, door lijnen verbonden. Ik heb op die manier gekregen lijnen van gelijke dichtheid; bij iedere lijn heb ik de overeenkomstige dichtheid aangegeven. In deze reeks proeven heeft TEICHNER eerst waarnemingen gedaan bij temperaturen, die hoe langer hoe hooger genomen werden daarna bij dalende temperaturen; na iedere temperatuursverandering werd gewacht tot de temperatuur overal dezelfde was geworden. Als abscissen heb ik nu niet genomen de temperaturen zelf, maar ik heb de verschillende waarnemingen op gelijke afstanden geplaatst, d. w. z. ik heb den tijd als abscis genomen, daarbij dus aannemende dat tusschen twee waarnemingen steeds dezelfde tijd verliep, wat wel niet zoo ver van de waarheid af zal zijn. De temperatuur 282°,0 (ongecorrigeerd) is die bij welke de meniscus bij verhitting het laatst werd waargenomen en door afkoeling weer verscheen; het is dus op zeer weinig na de kritische. Men ziet dat de meeste lijnen van gelijke dichtheid bij verhitting de plek verlaten waar de meniscus het laatst werd gezien, en zich hoe langer hoe sneller van die plek verwijderen, om ongeveer bij de hoogst waargenomen temperatuur om te buigen en terug te keeren tot datzelfde punt, dat evenwel slechts door enkele weer is bereikt wanneer de temperatuur tot de kritische is gedaald.

Uit deze laatste omstandigheid mag men besluiten dat het verloop der lijnen van gelijke dichtheid niet alleen wordt beheerscht door de verandering der temperatuur, maar ook door eene diffusie. Door verhooging van temperatuur, zoowel als door diffusie, wordt de verspreiding der stof gelijkmatiger, en verheffen zich dus de lijnen van gelijke dichtheid, die ten slotte uit de teekening zouden verdwijnen, indien niet de temperatuursverlaging in de tweede helft der proef de verdwenen lijnen, ten deele tenminste, terug liet komen. Maar juist het feit, dat de lijnen van gelijke dichtheid in die tweede helft hooger liggen dan bij gelijke temperaturen in de eerste, bewijst dat hier de voortgaande diffusie den invloed der temperatuur tegenwerkt; ziehier ongeveer welke het verloop is, door de reeks proeven heen, van het grootste dichtheidsverschil in de buis:

t =	282°	283°	284°	285°	286°	288°	286°	284°	283°	282°
Δ =	50 %	40 %	30 %	25 %	20 %	15 %	15 %	20 %	25 %	30 %

Men ziet dat het dichtheidsverschil eerst afneemt, om daarna weer toe te nemen, maar de waarden bij gelijke temperaturen zijn in de tweede helft lager dan in de eerste, en de afwijking wordt hoe langer hoe grooter; daaruit blijkt de invloed der diffusie.

De waarde van Δ is niet eens het kleinst bij de hoogste temperatuur; die kleinste waarde wordt eerst bereikt wanneer de temperatuur reeds aan het dalen is, en daarmede komt overeen de omstandigheid dat de bolletjes 0,555 en 0,578 niet bij 281°,1, maar bij 286°,0, in de dalende periode dus, hun hoogste ligging hebben bereikt. Dit bewijst dat, bij het begin der temperatuursverlaging althans, de diffusie een overwegenden invloed heeft. Dat deze bijzonderheid zich niet heeft voorgedaan bij de zwaarste bolletjes, moet zeker hieraan toegeschreven worden, dat in de onderste helft der buis, waar de stof veel dichter is, de diffusie ook langzamer gaat; in die lagere dichtheidslijnen is echter toch duidelijk een buigpunt te herkennen, dat eveneens, al is dat minder treffend, op de voortgaande diffusie wijst.

Dat deze omstandigheden werkelijk in de diffusie van verontreinigingen haar verklaring kunnen vinden, heb ik getracht duidelijk te maken door te berekenen, en op dezelfde wijze als in fig. 1 graphisch voor te stellen, welke de verdeeling is van de dichtheid der stof in een buis, die met koolzuur is gevuld, verontreinigd door een kleine hoeveelheid zuurstof, wanneer dat bijmengsel van beneden naar boven toe in concentratie toeneemt. Ik onderstel ook dat de temperatuur eerst stijgt, nl. van de kritische temperatuur 31° tot 33°, en daarna weer daalt op 31°. Ik neem verder aan dat de concentratie der zuurstof, die aanvankelijk gelijkmatig van boven naar beneden afnam, zóó dat het grootste concentratieverschil 0,001 mol. was, ten slotte, wegens snellere diffusie in de bovenste ruimte, in deze ruimte minder snel met de hoogte verandert dan in de onderste. [1]) De aldus verkregen fig. 2 kan werkelijk als een schematische reproductie van fig. 1 worden beschouwd; in de dalende periode vertoonen de dichtheidslijnen, evenals in fig. 1, een buigpunt; in de bovenste helft wordt nog geen maximum bereikt door de lijn 0,450, maar door een snellere diffusie in die ruimte aan te nemen had ik ook deze omstandigheid wel te voorschijn kunnen brengen.

§ 4. *Slotsom.* Op grond van het voorgaande, mag dus beslist

[1]) Uitgaande van een bepaalden toestand had ik natuurlijk dit vraagstuk volmaakt overeenkomstig met de werkelijkheid kunnen uitwerken; het kwam mij echter voor dat dit een vruchtelooze moeite geweest zou zijn en dat het schema, dat ik er van gegeven heb de verschijnselen toch qualitatief weergeeft.

worden ontkend, dat TEICHNER's waarnemingen, althans wat den aard der verschijnselen betreft, onvereenigbaar zijn met de voorstelling van ANDREWS en VAN DER WAALS. Tot in bijzonderheden kunnen die verschijnselen worden verklaard door de aanwezigheid van verontreinigingen, die langzaam door de stof diffundeeren, en berekeningen, die op de reeds bestaande gegevens berusten, hebben aangetoond dat, om een quantitatieve overeenstemming te krijgen, een mate van verontreiniging ondersteld moet worden van de zelfde orde als die, welke bij andere proeven met zoogenaamde zuivere stoffen zeker bestond. Of nu in het door TEICHNER gebruikte CCl_4 de daarvoor noodige hoeveelheid van een of ander bijmengsel, waarvan we noch de natuur, noch de α en β met zekerheid kennen, heeft bestaan, ziedaar een vraag, die we niet kunnen beantwoorden. Onmogelijk komt ons dit evenwel niet voor, omdat CCl_4 een stof is, die door hare bereidingswijze veel vreemde bestanddeelen bevatten kan, en het constant blijven van het kookpunt (tot op 0.°1 ?) achten we geen waarborg voor voldoende chemische zuiverheid. Wij zijn zelfs geneigd het bestaan van de afwijkingen als een bewijs van het tegendeel te beschouwen, en het niet bestaan der afwijkingen (andere oorzaken in aanmerking genomen) als het eenig zekere *physische* criterium van zuiverheid te beschouwen.

Zoolang het bewijs dus niet is geleverd dat nog aanwezige verontreinigingen *niet* in staat zijn de verschijnselen *quantitatief* te verklaren, is naar mijne meening geen reden te vinden om de stelling te verlaten, dat iedere stof een bepaald kritisch punt vertoont, waarbij de twee coëxisteerende phasen identiek worden, zoodat bij de kritische temperatuur en den kritischen druk één enkele kritische dichtheid behoort.

Natuurkunde. — De Heer P. ZEEMAN spreekt over: „*Dubbele breking in een magnetisch veld in de nabijheid van magnetisch gesplitste absorptielijnen*" naar aanleiding van proeven van den Heer J. GEEST.

Uit proeven die ik bij vorige gelegenheden de eer had aan de Akademie mede te deelen is reeds gebleken dat door de magneto-optische theorie van VOIGT [1]), waarin verband wordt gebracht tusschen de magnetische splitsing der spectraallijnen en de dispersie, van al de verschijnselen in de omgeving der absorptielijnen uitstekend rekenschap wordt gegeven.

1) VOIGT, WIEDEMANN's Annalen. Bd 67, p. 359, 1899.

Dr. J. E VERSCHAFFELT. Over den invloed van verontreinigingen op de kritische verschijnselen van enkelvoudige stoffen en de verklaring van de proeven van Teichner.

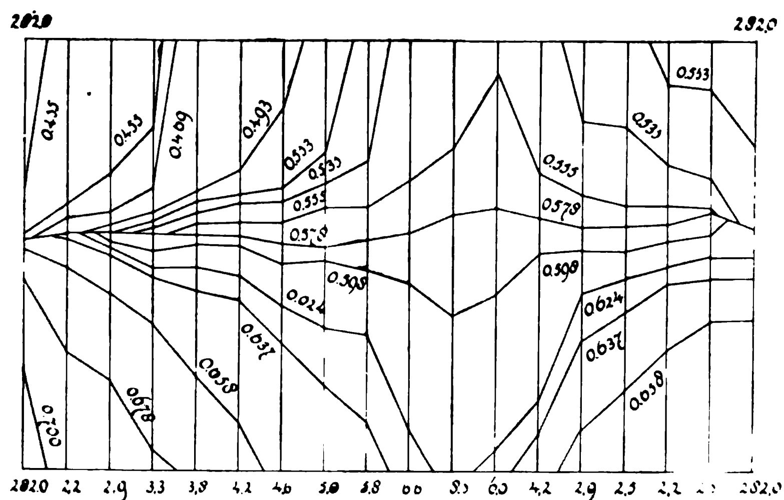


Fig. 1

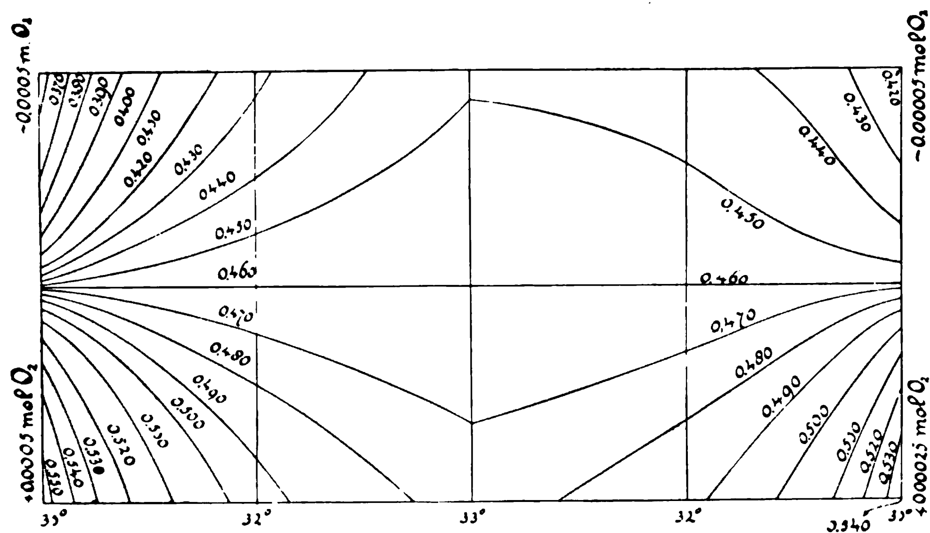


Fig. 2.

Wanneer het licht zeer verdunden natriumdamp in de richting der krachtlijnen doorliep, bleek de daarbij optredende draaiing van het polarisatievlak positief te zijn buiten de componenten van het doublet, dat uit de oorspronkelijke spectraallijn ontstaat, maar negatief en zeer groot tusschen de componenten van het doublet [1]).

Indien men licht loodrecht op de krachtlijnen door natriumdamp zendt, neemt men de door VOIGT uit zijne theorie voorspelde dubbele breking waar, welke in isotrope stoffen moet ontstaan, zoodra ze in een magnetisch veld worden geplaatst en welke meetbaar wordt, wanneer men dicht genoeg bij de absorptielijnen waarneemt. VOIGT en WIECHERT onderzochten, met behulp van een klein tralie, de omgeving van de absorptielijnen eener betrekkelijk veel natriumdamp bevattende vlam. Ik heb dit onderzoek uitgebreid en natriumdamp onderzocht welke zoo verdund was dat in een sterk magnetisch veld de 4 absorptielijnen konden worden waargenomen, die aan het quadruplet beantwoorden waarin de lijn D_1 in het magnetisch veld uiteenvalt [2]). De theorie van VOIGT kon met eenig voorbehoud voorspellen hoe ook in dit de lijn D_1 betreffende geval, het verloop der dubbele breking moest zijn. De waarnemingen leverden het door de theorie verwachte verloop. Aan de toenmalige waarnemingen werd deelgenomen door den Heer J. GEEST. Deze heeft het onderzoek voortgezet en zal elders daarover uitvoeriger berichten [3]). Ik wil mij veroorloven hier een kort verslag over deze proeven te geven.

De inrichting der proeven sloot zich geheel bij onze vroegere aan. Lineair gepolariseerd licht, met een azimuth van 45° t. o. v. de verticaal, viel op een compensator van BABINET, met de ribben horizontaal. Vervolgens doorliep het licht de vlam en daarna een tweeden Nicol waarvan de polarisatierichting op dien van den eersten loodrecht stond. Een beeld van de interferentiebanden in den compensator werd op de spleet van het spectraalapparaat ontworpen. Het uittredende licht werd ontleed met een groot tralie van ROWLAND, dat stigmatisch was opgesteld. De meeste proeven zijn verricht met een compensator waarvan de brekende hoek 50′ bedroeg, voor de studie van enkele bijzonderheden werd deze vervangen door een compensator van 10′ resp. 3°.

In het spectraal-apparaat neemt men enkele horizontaal verloopende interferentiebanden waar, zoolang tenminste het veld niet is aangezet, terwijl dan tevens de fijne absorptielijnen van den damp samenvallen

1) ZEEMAN, Verslagen Afd. Natuurkunde, p. 6, Mei 1902, zie verder HALLO, Dissertatie, Amsterdam, 1902.

2) ZEEMAN en GEEST, Verslagen Afd. Natuurkunde, p. 23, Mei 1903.

3) GEEST, Dissertatie, Amsterdam, 1904.

met de omgekeerde *Na*-lijnen van het booglicht. Wordt het magnetische veld aangezet dan vervormen zich de interferentiebanden. De verticale verplaatsingen daarvan zijn bij de gebezigde methode van waarneming evenredig met het in de vlam verkregen phaseverschil en dus met het verschil der brekingsindices voor trillingen evenwijdig aan en loodrecht op de krachtlijnen.

Voigt heeft voor het eenvoudigste geval van splitsing, dat van een triplet, de formules gegeven, die het phaseverschil als functie van de golflengte geven [1]). Daar echter de natriumlijnen D_1 en D_2 in het magnetische veld een quadruplet en een sextuplet geven, was het voor de vergelijking der waarnemingen met de theorie noodig deze nader uit te werken. De Heer Geest heeft dit gedaan volgens een weg, dien Voigt daarvoor reeds bij een andere gelegenheid had aangegeven [2]). Het resultaat van deze berekening is dat men het phaseverschil tusschen de trillingen loodrecht op en evenwijdig aan het veld, als het licht eene laag der absorbeerende stof van de dikte l doorloopt, kan voorstellen door de formule

$$\Delta = \frac{\omega_0 \varepsilon l}{V^2} \left\{ \frac{4\delta^2 - d'^2 \vartheta_o^2}{(4\delta^2 - d'^2 \vartheta_o^2)^2 - 4c^2 R^2 \delta^2} - \frac{1}{4\delta^2 - d^2 \vartheta_o^2} \right\} .$$

Hierin stelt V de lichtsnelheid in den aether voor, R de veldsterkte, terwijl ε, d, d' en c voor het medium karakteristieke constanten zijn. Verder is $2\pi\vartheta_o = \tau_o$ de periode der beschouwde trilling en is $\delta = \partial\vartheta$. De hier meegedeelde formule geldt voor het meest gecompliceerde geval (het sextuplet); voor het quadruplet is $d' = o$ en voor het triplet bovendien $d = o$. Stelt men voor elk dezer drie gevallen Δ als functie van δ voor, dan verkrijgt men de kromme lijnen die in fig. 1—3 zijn weergegeven.

Het resultaat der waarnemingen is in de figuren 4—8 voorgesteld. Deze figuren zijn met behulp van genomen negatieven geteekend. Het bleek nog niet mogelijk alle gewenschte détails gelijktijdig op een negatief op te nemen en oculairwaarnemingen moesten dus aanvullen waar de photographie te kort schoot.

De figuren 1, 4, 5 hebben betrekking op het triplet (type lijn D_2 in zwakke velden); figuren 2, 6, 7 op het quadruplet (type lijn D_1); figuren 3, 8 op het sextuplet (type lijn D_2).

Bij het vergelijken van de uitkomsten der waarneming met de theorie moet worden bedacht, dat de theoretische kromme aangeeft de deformatie die één enkele interferentieband zou ondergaan. Bij

---

1) Voigt l. c.

2) Voigt Wied. Ann. **68** p. 352. 1899.

de gebruikte methode van waarnemen ziet men het resultaat van de veranderingen van boven elkaar gelegen interferentiebanden. Men moet zich dus de theoretische figuur gecompleteerd denken met stukken van theoretische krommen die boven en beneden de geteekende liggen.

Bepalen wij ons eerst tot het geval van het quadruplet en duiden we de banden met a, b, c aan, waarbij a voor de bovenste gelden moge, en met 1, 2, 3, 4 de plaats die de componenten in het spectrum zouden innemen. De slangvormige lijn tusschen 2 en 3 vertoont in beide figuren geheel hetzelfde karakter. De slangvormige lijn (figuren 6 en 7) gaat aan de einden over in verdikte stukken, (waar de dubbele breking een maximum of een minimum vertoont) die hun concave zijde naar den band b keeren. De verdikkingen beantwoorden aan de lussen der theoretische kromme. Daarbij moet dan worden opgemerkt, dat de lus tusschen 1 en 2 behoort bij band c en die tusschen 3 en 4 bij band a. Dat de twee takken die asymptotisch tot de componenten naderen, niet gescheiden zijn maar met de lussen zijn samengevloeid behoeft niet te verwonderen wegens hunnen geringen afstand. In de figuur is bovendien nog geteekend de lijn die met de omgekeerde natriumlijn overeenstemt. Bij vergrooting van de dampdichtheid verwijderen de lussen zich van den bijbehoorenden interferentieband. Op dit geval heeft fig. 7 betrekking. Ook dit gedrag is in overeenstemming met de theorie. Bij nog grootere dampdichtheid worden er minder details zichtbaar, ik zal hierop echter niet verder ingaan.

De waarnemingen over het sextuplet leveren wegens den buitengewoon korten afstand der componenten groote moeilijkheden op. Op zichzelf is het reeds moeilijk het inverse sextuplet waartenemen, dus des te meer verschijnselen die zich tusschen de componenten daarvan afspelen. Het is alleen onder bijzonder gunstige omstandigheden gelukt het verschijnsel waartenemen in den vorm zooals door fig. 8 wordt weergegeven. De overige bij D_2 optredende verschijnselen kunnen het gemakkelijkst geïnterpreteerd worden wanneer ze niet als van een sextuplet, maar als van een triplet afkomstig beschouwd worden. De figuren 8, 4, 5 behoeven wel geen nadere toelichting, bij fig. 5 is de dampdichtheid weder grooter dan bij fig. 4. Al de beschreven verschijnselen zijn qualitatief geheel in overeenstemming met de theorie van VOIGT.

De voor D_1 en D_2 beschreven verschijnselen toonen weder aan, dat er zeer karakteristieke verschillen tusschen de verschillende spectraallijnen bestaan, verschillen die hier niet minder in het oog vallend optreden dan bij de verwante verschijnselen van de magne-

tische splitsing der spectraallijnen en der draaiing van het polarisatievlak in [1]) en buiten den absorptieband.

Het is zeer zeker interessant dat de theorie het zoo geheel verschillend gedrag van D_1 en D_2, in het nu besproken geval terug kan brengen tot verschillen in de voortplantingsnelheden van trillingen evenwijdig aan en loodrecht op de krachtlijnen, daarbij dan natuurlijk het feit der magnetische splitsing aannemende.

Graadmeting. — De heer J. A. C. Oudemans biedt, uit naam der Rijks-Commissie voor Graadmeting en Waterpassing, voor de Bibliotheek een in de fransche taal geschreven verslag aan: *„Over de breedte- en azimuthbepalingen, bepaald in* 1896—99, *door de Ingenieurs* A. Pannekoek *en* R. Posthumus Meyjes, *te Oirschot, Utrecht, Sambeek, Wolberg, Harikerberg, Sleen, Schoorl, Zierikzee, Terschelling* (*de vuurtoren Brandaris*), *Ameland, Leeuwarden, Urk en Groningen.*"

Het door de Commissie opgemaakte programma bevatte nog de stations Leiden en Ubagsberg; de waarnemingen aldaar geschiedden onder toezicht van den heer H. G. van de Sande Bakhuyzen, die zich voorbehouden heeft, er zelf een verslag van te bewerken.

De waarnemingen der heeren Pannekoek en Posthumus Meyjes op de dertien genoemde stations hebben plaats gehad onder toezicht van spreker, die er in eene Inleiding een verslag en eene kritiek over geleverd heeft. Het volgende zij hier voldoende:

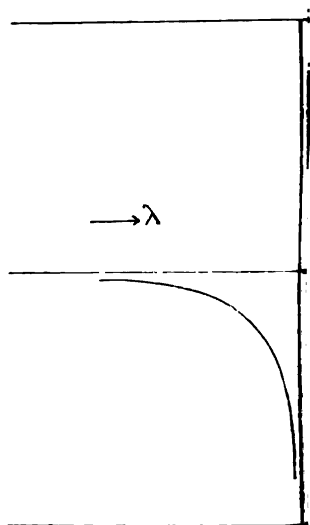
De gemiddelde breedte van de vier noordelijkste stations, Terschelling, Ameland, Leeuwarden en Groningen is 53°18'39", die van Schoorl, Urk en Sleen 52°42'45", die van Leiden, Utrecht, Wolberg en Harikerberg 52°10'40", die van Zierikzee, Oirschot en Sambeek 51°35'51", terwijl de breedte van het zuidelijkste station Ubagsberg 50°50'53" bedraagt.

De geheele meridiaanboog, waarvan de lengte berekend zal kunnen worden, zoodra het driehoekennet geheel berekend zal zijn, bedraagt dus 2°27'46", en kan beschouwd worden uit vier stukken te bestaan, die eene uitgebreidheid hebben van 35'54"; 32'5"; 34'49" en 44'58". Er zal dus later kunnen blijken of de kromming van het terrein naar den aangenomenen vorm van den meridiaan verandert, ja dan neen.

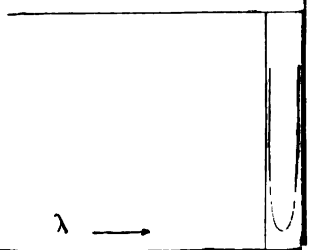
---

[1]) Zeeman, Versl. Afd. Natuurkunde. pag. 9. Mei, 1902, zie ook nog een ander verschijnsel in Voigt, Göttinger Nachrichten. Heft. 5. 1902.

Triplet.



(theore



De universaal-instrumenten, die voor de waarnemingen gediend hebben, waren van REPSOLD, en voorzien van een horizontalen cirkel met eene verdeeling van 315 mm, en een vertikalen cirkel met eene verdeeling van 245 mm. middellijn, en behoorden tot de inventarissen der sterrewachten te Leiden en te Utrecht. De verdeelingen waren van 4 tot 4 minuten, terwijl de mikroskopen van het Utrechtsche instrument eene aflezing gedoogden van 2 tot 2", die van het Leidsche daarentegen de enkele sekonde aangaf.

De mikrometerschroeven, de niveaus en het verschil in dikte der tappen werden nauwkeurig onderzocht, en alle onregelmatigheden werden in rekening gebracht. De verlichting geschiedde overal door electrische lampjes, waarvoor de stroom door medegebrachte accumulatoren geleverd werd.

De breedten werden bepaald door zenithsafstanden van noordelijke en zuidelijke sterren. Voor de noordelijke werden enkel aangewend de beide Poolsterren, α en δ van den kleinen Beer; voor de zuidelijke sterren werden zulke gekozen, die eene noordelijke declinatie van 6 tot 14° hadden, en dus op een zenithsafstand culmineerden, nagenoeg gelijk aan dien van de noordpool des hemels, d. i. aan het complement van breedte.

Van de poolsterren werden in den regel voor elke bepaling 16 zenithsafstanden gemeten, zonder er op te letten, in welk punt van hare parallel zij zich bevonden; van de zuidelijke sterren, vier in aantal, telkens 8, vier vóór en vier na den meridiaansdoorgang; zoodat elke volledige breedtebepaling berustte op 32 zenithsafstanden ten noorden en 32 ten zuiden van het zenith.

Op elk station werden vier dergelijke bepalingen verricht en wel in vier cirkelstanden, die 45° van elkander verschilden. Neemt men in aanmerking dat de aflezing steeds geschiedde door twee tegenovergestelde mikroskopen, dan werd de zenithsafstand van elke ster langs acht verschillende bogen van den cirkel bepaald, waardoor de periodieke fouten der verdeeling geacht konden worden zoo goed als geheel opgeheven te zijn.

De declinaties der gebruikte sterren werden ontleend aan het *Berliner Jahrbuch*, terwijl rekenschap werd gehouden van de laatste, daarvoor door AUWERS in de nummers 3927—29 der *Astronomische Nachrichten* bekend gemaakte verbeteringen. Ten slotte werden de gevondene breedten gecorrigeerd voor de beweging der pool, naar de laatste door ALBRECHT verstrekte gegevens.

Voor de azimutbepalingen werd enkel de poolster gebruikt in elk willekeurig punt harer parallel. In 12 cirkelstanden, die 15° van elkander verschilden, werd vier malen de horizontale afstand gemeten

van de poolster en het voorwerp, en wel naar het volgende schema: Voorwerp, Poolster, Poolster, Voorwerp; (instrument 180° omdraaien:) Voorwerp, Poolster, Poolster, Voorwerp, terwijl bij elke instelling op de poolster het niveau in twee standen afgelezen werd.

In den regel bestond dus elke azimutbepaling uit 12 reeksen van 8 waarnemingen d.i. 2 volledige bepalingen; dus uit 24 volledige bepalingen.

Voor voorwerp diende steeds hetzij eene lamp, hetzij een heliotroop, meestal een heliotroop. De betrekkelijke ligging hiervan en het aangenomen centrum van het station werd door de ingenieurs van de afdeeling Driehoeksmeting bepaald.

Wat de bereikte nauwkeurigheid betreft, kan daaromtrent het volgende medegedeeld worden:

Voor de middelbare fout van één resultaat uit twee zenithsafstanden, werd gemiddeld gevonden ± 0″455([1]); langs verschillende wegen werd voorts de middelbare fout van elk eindresultaat, berustende op 128 dubbele waarnemingen, berekend op ± 0″065.

Voor de azimutbepalingen werd de middelbare fout berekend:

van elke enkele bepaling	± 1″22,
dus van een midden uit 12 bepalingen	± 0,355.

Het bedrag van al deze middelbare fouten kan de vergelijking met de bepalingen van andere waarnemers zeer goed doorstaan.

Aan deze kritiek der voor de Graadmeting uitgevoerde bepalingen zijn nog twee aanhangsels toegevoegd, namelijk:

I. „Vergelijking van de breedte, gevonden op het station Utrecht (Domtoren) door den heer Posthumus Meyjes, met de tot nog toe op de sterrewacht bepaalde."

Het eindresultaat van dit onderzoek was: Breedte van den pilaar voor het universaal-instrument, in de Sterrewacht:

door de waarneming van circummeridiaans-zenithsafstanden	52°	5′	9″48,
door de waarneming van doorgangen door den eersten vertikaal	52	5	10,29,
resultaat van den heer Posthumus Meyjes, herleid van den Dom tot de Sterrewacht .	52	5	9,84,

eene overeenkomst die alleszins voldoende is, vooral als in aanmerking genomen wordt, dat de waarnemingen der circummeridiaans-zenithsafstanden, die aan de Sterrewacht voor oefening gedaan werden, slechts in één stand van den vertikalen cirkel plaats hadden, hetgeen

[1]) Voor den heer Pannekoek ± 0″49, voor den heer P. Meyjes ± 0″42, twee getallen, die nagenoeg omgekeerd evenredig zijn aan de vergrootingen van de kijkers der beide instrumenten, (60 en 68 maal).

ook een beweegreden was om de verplaatsing der pool buiten rekening te laten.

II. Vergelijking van het azimut van Amersfoort, bepaald (door den Spreker) in 1879 en 80, met hetzelfde azimut, bepaald (door den heer POSTHUMUS MEYJES) in 1896.

Het eindresultaat van deze vergelijking was, na op alle reducties behoorlijk gelet te hebben: Azimut Utrecht (Centrum)—Amersfoort (Centrum):

Bepaling van 1879,80: 68° 22′ 44″71 ± 0″31,

„ „ 1896: 45,59 ± 0,29.

Tusschen deze twee bepalingen is een verschil van 0″88 ± 0″42 (middelb. fout); dat gedeeltelijk verklaard kan worden door de toevallige fouten van de waarneming en de verdeeling, en gedeeltelijk door eenige onzekerheid in de verschillende bij deze vergelijking voorkomende herleidingen. Ook mag er wel bij in aanmerking genomen worden, dat bij den heer POSTHUMUS MEYJES vijf van de twaalf verschillen met het arithmetisch midden deze grootheid (0″88) overtreffen.

Voor de Boekerij worden aangeboden, 1°. door den Heer C. A. PEKELHARING „Voordrachten over Weefselleer" 1e stuk; 2°. door den Heer J. M. VAN BEMMELEN: „Beiträge zur Kenntnis der Verwitterungsprodukte der Silikate in Ton-, Vulkanischem und Laterit-Boden" en namens den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM de dissertatiën van *a* P. C. E. MEERUM TERWOGT: „Onderzoekingen over het stelsel Bromium en Jodium"; *b* A. H. J. BELZER: „Omzetting van Tri- en tetrabroomphenolbromide in tetra- en pentabroomphenol"; *c* H. W. R. RAKEN: „Snelheidsbepalingen van de verspringing der nitrosogroep bij aromatische nitrosamine"; *d* J. F. SUYVER: „Onderzoekingen over omzetting tusschen stereoisomere trithioaldehyden"; 3°. door den Heer P. ZEEMAN de dissertatie van den Heer J. GEEST: „De magnetische dubbelbreking van natriumdamp"; 4°. door den Heer W. H. JULIUS namens den Heer ERNST COHEN: „Cornelis Adriaan Lobry de Bruyn"; 5°. door den Heer S. HOOGEWERFF: „Bulletin No, 31 van het Koloniaal Museum te Haarlem, bevattende E. L. SELLEGER: „Studiën over Nederlandsch-Indische Vezelstoffen".

De Vergadering wordt gesloten.

(5 Januari 1905).

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 28 Januari 1905.

Voorzitter: de Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN.
Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

INHOUD.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen is:

1°. Bericht van de Heeren SCHOUTE en WIND dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

2°. Missive van den Minister van Binnenlandsche Zaken d.d. 10 Januari 1905, waarin bericht wordt dat de Heeren Dr. J. P. LOTSY en Dr. J. W. C. GOEDHART benoemd zijn tot gedelegeerden van de Nederlandsche Regeering bij het 2e Internationaal Botanisch Congres in 1905 te Weenen te houden. Voor kennisgeving aangenomen.

3°. Circulaire van de Internationale Association der Akademiën, waarin bericht wordt gegeven van de benoeming van een Voorzitter en Onder-Voorzitter voor het eerstvolgende driejarige tijdvak. Voor kennisgeving aangenomen.

Verder is ingekomen het bericht van het overlijden van het lid der Akademie

Th. H. BEHRENS.

Dit bericht is met een brief van rouwbeklag beantwoord.

Naar aanleiding van dit schrijven zegt de Voorzitter het volgende:

Mijne Heeren!

Heeft voor korten tijd de chemische wetenschap in ons vaderland een gevoelig verlies geleden door den dood van LOBRY DE BRUYN, niet minder zwaar werd zij getroffen nu BEHRENS ons is ontvallen.

Hoewel ik, evenals velen uwer, hoog waardeerde zijn groote, veelomvattende kennis, zijn juist oordeel, zijn scherpen blik bij het proefondervindelijk onderzoek, ben ik natuurlijk niet in staat de verdiensten van BEHRENS naar waarde te schetsen; toch wil ik trachten eenige hoofdpunten uit zijn wetenschappelijk streven in uwe herinnering terug te brengen.

Toen VOGELSANG te vroeg door den dood was weggerukt, en te Delft aan de polytechnische school de leerstoel in mineralogie, mijnontginning en aardkunde moest worden bezet, werd door onze regeering, op aanraden van Prof. ZIRKEL, aangewezen diens vroegere leerling BEHRENS, die aan de Universiteit te Kiel grondige studiën had gemaakt van vele deelen der natuurwetenschappen, vooral van de scheikunde, de mineralogie en in later tijd ook van de physiologie.

BEHRENS gaf gevolg aan die uitnoodiging, en met groote energie vatte hij de moeilijke taak op om geheel alleen aan de mijningenieurs onderwijs te geven in hunne hoofdvakken, en verschillende bekwame mineralogen werden door hem gevormd.

Hoeveel tijd hem dit onderricht ook kostte, toch vond hij gelegenheid tot wetenschappelijk onderzoek, en, nadat hij in 1878 tot lid der Akademie was benoemd, deelde hij ook in onze

verhandelingen de vruchten zijner geologische, voornamelijk petrographische studiën mede.

Hoe verdienstelijk deze onderzoekingen ook mogen zijn, BEHRENS was niet in de eerste plaats geoloog, maar veeleer chemicus en experimentator, en als zoodanig heeft hij zich dan ook ontegenzeggelijk de grootste verdienste verworven en ver buiten ons vaderland een grooten naam verkregen.

Van de groote waarde die hij aan het experiment hechtte getuigt o. a. zijne verhandeling over de vorming der maaren in de Eifel, waarin hij het ontstaan van die kratervormige meeren trachtte te verklaren door vergelijking met de uitkomsten door proeven verkregen; het krachtigst openbaart zich echter de groote beteekenis die voor hem het experiment bezat, en zijne groote voorliefde vooral voor het scheikundig onderzoek in zijn mikrochemische studiën.

Al in de eerste jaren van zijn verblijf in Delft hield hij zich daarmede bezig, en in eene verhandeling, in 1881 uitgegeven, ontvouwde hij de beginselen van de mikrochemische analyse en deelde hij de reacties mede van de meeste der in de mineralen voorkomende bestanddeelen. Na dien tijd heeft BEHRENS zijne krachten hoofdzakelijk aan dit vak gewijd, waarin HARTING hem op zeer bescheiden schaal was voorgegaan, maar waarin BEHRENS met volle recht als baanbreker mag worden genoemd,

In 1894 verscheen zijn standaardwerk „die Mikrochemische Analyse", waarvan in 1898 een tweede druk werd uitgegeven, nadat reeds in 1893 eene Fransche en in 1894 eene Engelsche bewerking het licht hadden gezien.

Nog altijd bleef BEHRENS echter belast met het onderwijs aan de aanstaande mijningenieurs, tot eindelijk in 1898 daaraan een eind werd gemaakt; BEHRENS werd van dit onderwijs ontheven en hem werd een nieuwe leerstoel toevertrouwd, namelijk in de Mikrochemie, de eerste niet alleen in ons vaderland maar in Europa.

In een laboratorium, op beperkte schaal ingericht, kon hij zich nu geheel wijden aan het vak zijner keuze, tot welks opbouw hij zooveel had toegebracht, en hoezeer zijn verdiensten op dit gebied werden erkend, bleek wel het duidelijkst uit

verschil-
on onder
onderzoek

over,
deringen
eelingen
zoekingen.
samenstelling
struc-
eeringen.
Studiën
ver-
und

Geologie. Verslag van de Geologische Commissie over het jaar 1904:

In den loop van het jaar 1904 mochten wij tweemalen van de zijde van 's Rijks Waterstaat mededeeling ontvangen van plaats gehad hebbende grondboringen. De Heer WORTMAN, Ingenieur van den Waterstaat te Amsterdam, deed ons de profielen toekomen van eene boring te IJmuiden in Maart l.l. en van vroegere boringen te IJmuiden en Schellingwoude. Dr. LORIÉ heeft deze profielen benuttigd bij zijne bewerking van nabij gelegen boringen. De Heer CASTENDYK, Hoofdingenieur Directeur te Leeuwarden, zond ons profielen van grondboringen te Statenzijl, welke wij Dr. LORIÉ deden toekomen, die dezelve evenwel afstond aan Prof. VAN CALKER te Groningen, aangezien deze voornemens is omtrent de uitkomsten van eenige in de provincie Groningen uitgevoerde grondboringen in verband met andere boringen eene mededeeling te doen. Aan de Heeren WORTMAN en CASTENDIJK betuigen wij onzen welgemeenden dank voor hunne toezendingen.

Onze ijverige en verdienstelijke medewerker Dr. LORIÉ had reeds op het einde des vorigen jaars eene verhandeling aan de Akademie ingediend, welke in April l.l. verschenen is als nr. 33 onzer Mededeelingen. Zij bevat weder eene beschrijving van nieuwe grondboringen, namelijk: van de sluisput te Sas van Gent in het groote scheepvaartkanaal, eene 20 M. diepe boring te Brielle van gemeentewege, eene van 30 M. te Heusden evenzoo van gemeentewege, en eene van 53 M. te Groningen van wege de uitgeversfirma WOLTERS. Daarvan zijn de grondmonsters bereidwillig afgestaan aan Dr. LORIÉ, desbetreffende door de goede zorgen van de Heeren P. VAN DER WALLE te Brielle, K. J. VAN EGGELEN Secretaris der Gezondheidscommissie te Heusden, TER HORST te Groningen, aan welke Heeren daarvoor dank is verschuldigd. De uitkomsten dezer boringen heeft Dr. LORIÉ in verband beschouwd met die, welke hij bij vroegere boringen in de nabijheid van Brielle en Heusden had verkregen. De sluisput te Sas van Gend heeft hij zelf bezocht en opgenomen.

In de laatst gehouden December-vergadering hebben wij op nieuw eene verhandeling van Dr. LORIÉ mogen indienen, bevattende de beschrijving van een zestiental diepe grondboringen in de duinstreek bij den watervang van de Amsterdamsche Waterleiding. Het verslag daarover hebben wij reeds aan de Akademie voorgedragen, zoodat de verhandeling weldra in het licht zal verschijnen als no. 34 onzer mededeelingen.

Ons medelid SCHROEDER VAN DER KOLK heeft de kaarteering van een deel des Nederlandschen bodems in de maanden Augustus en September voortgezet, van welke kaarteering wij in onze vorige

verslagen herhaaldelijk melding hebben gemaakt. Door een aantal zijner mijnbouwkundige leerlingen werden gekaarteerd de bladen der Stafkaart 388 (Eemnes), 389 (Bunschoten), 399 (Enschedé) en 400 (Losser)[1]). Er blijven nu nog ter kaarteering over de bladen 383—387, welke de Heer S. v. d. Kolk in den zomer van 1905 met zijne leerlingen hoopt te bewerken. Alsdan zal de gansche Oost-Westelijke strook van ons land welke de bladen der stafkaart 382—400 omvat, benevens de aangrenzende bladen 401, 402, 415, 377, 416 geheel gekaarteerd zijn, terwijl van de Noord-Zuidelijke strook de bladen 758, 762, 766, 770 gereed zijn.

Zooals wij vroeger reeds vermeld hebben, zal daardoor de bewerking van eene nieuwe geologische kaart van Nederland geheel voorbereid zijn, dewijl wij mogen aannemen dat deze strooken zoo goed als al de vormingen bevatten, die den Nederlandschen bodem samenstellen.

Door de Afdeeling is in Febr. l.l. aan Z. Exc. den Minister van Waterstaat, Handel en Nijverheid verzocht aan de Geologische Commissie te vergunnen om zich met den ingenieur, die met de opsporing van delfstoffen in Limburg belast is, in aanraking te stellen. Deze vergunning is blijkens het Ministerieële schrijven van 11 April l.l. verleend geworden, en de heer Dr. F. Beijerinck, ingenieur-direkteur bij de werken, is gemachtigd om zich met de Commissie in aanraking te stellen. Eene voorloopige bespreking onzerzijds met den ingenieur-direkteur heeft ons het vertrouwen gegeven, dat het zijnerzijds niet zal ontbreken aan welwillende medewerking tot het treffen van het door ons beoogde doel.

Wij eindigen ons verslag door U voor te stellen:

1°. Aan Dr. J. Lorié op nieuw den dank der Afdeeling te betuigen voor zijne ijverige en belangelooze medewerking,

2°. Aan Z.E. den Minister van Waterstaat, Handel en Nijverheid eene toelage over het jaar 1906 aan te vragen van duizend gulden.

De Geologische Commissie:
Van Diesen.
K. Martin.
Schroeder v. d. Kolk.
J. M. van Bemmelen, *Secretaris*.

---

1) Daaraan hebben deelgenomen:
Voor blad 388 de h.h. E. A. Douglas als ploeghoofd, A. H. J. Thie.
Voor blad 389 de h.h. J. Versluys als ploeghoofd, H. F. Grondys, C. A. de Jongh, O. J. van der Elst.
Voor blad 399 de h.h. E. H. M. Beekman Mzn. als ploeghoofd, A. C. de Jongh, L. Leger, H. Fryling, benevens de h.h. J. K. van Gelder als ploeghoofd, Ph W. Timmerman, F. W. Kromhout.
Voor blad 400 de h.h. H. H. P. Huffnagel Bzn. als ploeghoofd, A. F. M. Kunert, H. Verhagen Jr.

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM doet, mede namens den Heer E. H. BÜCHNER, Chem. docts., eene mededeeling over: *„Kritische eindpunten in driephasenlijnen met vaste phasen bij binaire mengsels die twee vloeistoflagen vertoonen."*

Bij stelsels van ééne komponent is tot nu toe slechts één kritisch eindpunt gevonden, namelijk bij het evenwicht vloeistof-damp. Stelt men dit voor door eene p, t-lijn, dan houdt deze plotseling op in het punt waar vloeistof en damp identisch zijn geworden. Er bestaan voorshands geene gegronde motieven om kritische eindpunten ook bij evenwichten vast-vloeibaar en vast-damp aan te nemen. Wij zullen die hier ook verder buiten beschouwing laten.

Bij stelsels van twee komponenten krijgt men in plaats van een kritisch punt vloeibaar-damp, eene kritische lijn K_1K_2 (fig. 1) die de kritische punten der komponenten verbindt. In een p, t, x-diagram loopt deze lijn in de ruimte, hier is slechts hare p, t-projectie aangegeven. (AK_1 en BK_2 zijn dan de evenwichtslijnen vloeistof-damp voor de komponenten A en B). Is er homogene menging bij alle concentraties in de vloeistofphase, dan is dit de *eenige* kritische lijn.

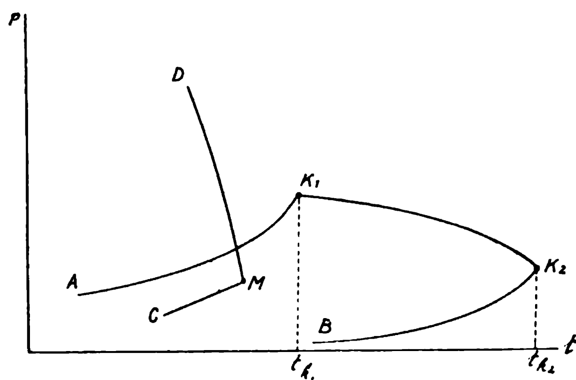


Fig. 1.

Door de onderzoekingen van SMITS [1]) is onlangs aangetoond (fig. 2) hoe in sommige binaire mengsels de evenwichtslijn voor vast B met vloeistof en damp deze kritische lijn ontmoeten kan (waartoe noodig is dat het smeltpunt van B hooger ligt dan K_1). Er zijn dan twee zoodanige ontmoetingspunten p en q met de twee stukken op en qB der driephasenlijn. Deze lijn verkrijgt dus twee kritische eindpunten door de ontmoeting met de kritische lijn vloeistof-damp. Tusschen p en q houden beide lijnen op te bestaan.

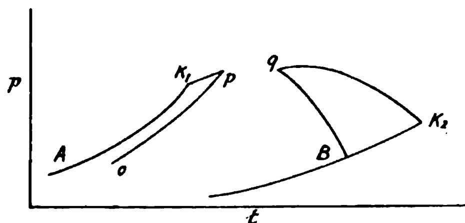


Fig. 2.

[1]) Zie laatstelijk, deze Verslagen XIII. 90 (1904).

Andere gevallen van dergelijke kritische eindpunten bij binaire mengsels door de ontmoeting van driephasenlijnen met eene kritische lijn waren denkbaar, wanneer er geene homogene menging bij alle concentraties in de vloeistofphase mogelijk is, en dus twee vloeistoflagen bestaanbaar zijn. Het was van groot belang voor de kennis van de bestaansvoorwaarden van vaste phasen bij hooge temperaturen ook de kritische eindpunten in dergelijke gevallen op te sporen. Duiden we de beide vloeistoflagen aan door L_1 en L_2, den damp door G en de eene of andere komponent in vasten toestand door S, dan zijn er vooreerst behalve de driephasenlijn SLG thans nog twee andere driephasenlijnen mogelijk, SL_1L_2 en L_1L_2G. Ten einde kritische eindpunten dezer lijnen op te sporen, beschouwen wij eerst de lijn L_1L_2G. Daarbij beschouwen wij uitsluitend de gevallen waarin het p, x-diagram de gedaante heeft van Fig. 3, waarin G, L_1 en L_2 druk en concentratie aangeven van koëxisteerenden damp met 2 vloeistoflagen. De driephasendruk voor dit stelsel ligt derhalve tusschen [1]) den dampdruk van vloeibaar A en B (P_1 en P_2).

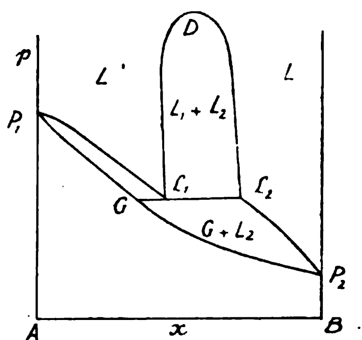


Fig. 3.

De p, t-lijn CM voor het phasenevenwicht L_1 L_2 G ligt dienovereenkomstig in Fig. 1 tusschen AK_1 en BK_2.

Bij verhooging van temperatuur kunnen L_1 en L_2 elkaar naderen of omgekeerd. Geschiedt het eerste en vallen zij nog beneden de lijn K_1K_2 samen dan worden bijv. in M de twee vloeistoflagen identiek, een geval waarvoor vele voorbeelden gevonden zijn door Alexejew en Rothmund. Geheel terecht is dit punt een kritisch punt genoemd. Dit kritisch eindpunt van de lijn voor L_1L_2G moet dan noodwendig een snijpunt zijn met een kritische lijn. Bedoelde kritische lijn is de lijn DM in Fig. 1.

Zijn namelijk de vloeistoffen L_1 en L_2 door drukverhooging tot meerdere menging te brengen dan zal er in Fig. 3 bij voldoend hoogen druk een mengpunt D bestaan. Naderen L_1L_2 elkaar nu bij hoogere t dan komt D bij lager druk te liggen, tevens zal de concentratie in het mengpunt verschillen. Zoo ontstaat de kritische lijn DM voor de phasen L_1L_2. Haar eene eindpunt ligt in het ontmoetingspunt M waar nevens L_1L_2 ook G optreedt en dus de laagst mogelijke druk bereikt wordt. In de richting naar boven zou

[1]) Het andere geval waarbij de driephasendruk hooger is dan die beide leidt niet tot principieel andere uitkomsten.

een eindpunt slechts denkbaar zijn door het optreden eener vaste phase. Bevorderde drukverhooging de ontmenging der twee lagen, dan liep DM van het punt M uit naar rechts in plaats van naar links.

Voor het geval dus de twee vloeistoflagen een bovenmengpunt M bezitten, dat beneden K_1K_2 ligt, zijn de twee kritische lijnen K_1K_2 voor GL en DM voor L_1L_2 volkomen onafhankelijk van elkander.

Is echter het bovenmengpunt nog niet bereikt beneden K_1K_2 dan zal CM voortgaan tot een ontmoetingspunt met K_1K_2. Daar nu de volgorde der phasen is GL_1L_2 zal dan G met L_1 identiek worden in O, Fig 4.

De kritische lijn K_1O wordt te gelijker tijd hier afgebroken. Uit eene beschouwing van eene reeks p, x-diagrammen voor opvolgende temperaturen laat zich nu, gelijk de heer BÜCHNER afleidde, graphiseh zeer gemakkelijk aantoonen, dat het andere eind der kritische lijn GL die in K_2 begint, zich nu versmelt met het bovenstuk der kritische lijn L_1L_2, welks onderste gedeelte door het ontbreken van M niet realiseerbaar is. Zoo ontstaat de kritische lijn K_2PD, wier bovenstuk eventueel ook rechts kan loopen.

Een ontmoeting van de driephasenlijn, GL_1L_2 met de kritische lijn GL in O zal in de tweede plaats altijd optreden, wanneer L_1 en L_2 bij temperatuur-verhooging uiteen loopen. Dit zal zich veelvuldig kunnen voordoen bij 2 vloeistoflagen die een benedenmengpunt M^1 hebben. De driephasenlijn GL_1L_2 eindigt dan in O door snijding met de kritische lijn GL en in M^1 door snijding met de kritische lijn voor $L_1 = L_2$; M^1P. Men kan uit de p, x-diagrammen nu weer afleiden dat thans het bovenstuk dezer lijn niet realiseerbaar is omdat thans het onderstuk samenvloeit met het tweede gedeelte der kritische lijn GL dat van K_2 komt. Zoo ontstaat de kritische lijn M^1PK_2.

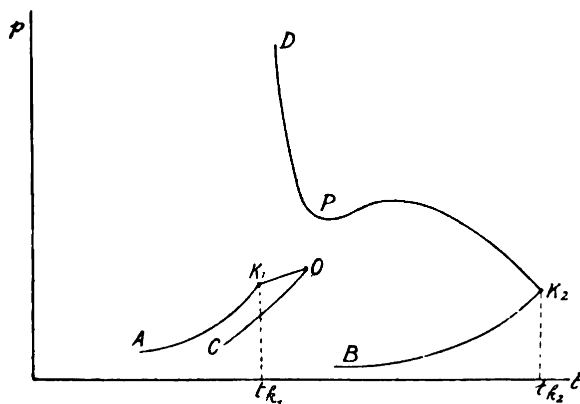


Fig. 4.

In den laatsten tijd zijn door KUENEN voorbeelden gevonden van de gevallen vertegenwoordigd door Fig. 4 en 5.

De figuren 1, 4 en 5 geven de drie hoofdtypen te zien van de wijze waarop de driephasenlijn $G\,L_1\,L_2$, hetzij de kritische lijn GL, hetzij de kritische

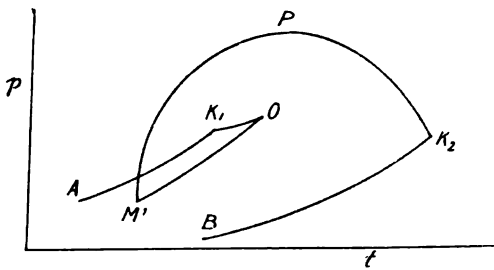


Fig. 5.

lijn $L_1 L_2$, ontmoet en bij die ontmoeting 1 of 2 eindpunten vindt en van het samensmelten van stukken der eene kritische lijn met die der tweede.

In de tweede plaats beschouwen wij nu het optreden van kritische eindpunten op die driephasenlijnen waarbij eene der phasen vast is. Wij kunnen ons dan bepalen tot het geval dat B als vaste phase optreedt, daar naast vast A geene kritische verschijnselen zich kunnen voordoen.

In vele gevallen zal dan bij het vervolgen der lijn GL_1L_2 naar lagere temperaturen in een punt Q de vaste phase optreden. Naar vroegere onderzoekingen van mijzelven komen dan in het quadrupelpunt Q 4 driephasenlijnen samen. Nemen we het geval van Fig. 1, dan bekomen we in Fig. 6 QM voor GL_1L_2, QB voor GL_2S, EQ voor GL_1S terwijl QN het evenwicht aanduidt van de vaste phase met de twee vloeistoflagen L_1L_2S. Soortgelijke lijnen zijn door mij vroeger bestudeerd waar hydraten van SO_2, HBr, HCl als vaste phasen [optraden. Voor de component B als vaste phase zal hun beloop analoog zijn en evenals van alle gewone smeltlijnen de richting zeer weinig van de vertikaal afwijken, hetzij rechts of links al naar gelang van de voluumverschillen der phasen.

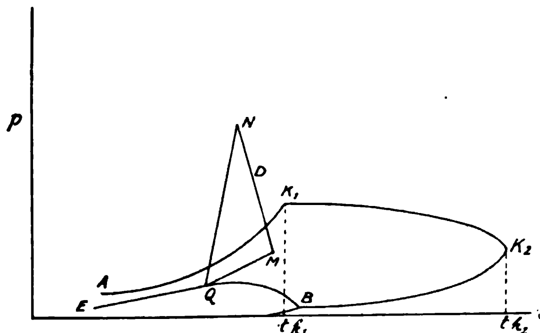


Fig. 6.

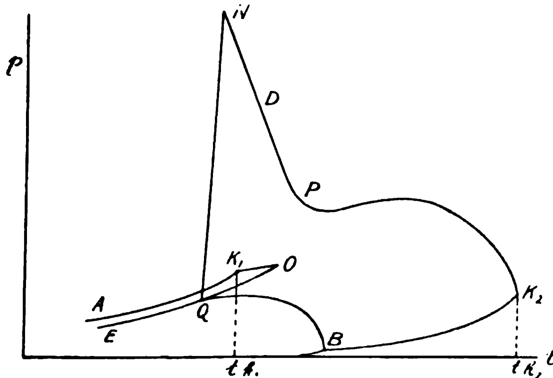


Fig. 7.

Loopt de lijn rechts en de kritische lijn MD links, dan zou de mogelijkheid kunnen bestaan van een kritisch eindpunt N bij hunne ontmoeting, omdat hier de beide vloeistoflagen naast vast B identiek zouden worden. De kans dat dit

bij bereikbaren druk zal geschieden bestaat alleen wanneer Q en N niet te veel in temperatuur verschillen.

Fig. 7 stelt een zelfde ontmoetingspunt N voor voor het geval dat met Fig. 4 overeenstemt. Veel grootere kansen op het bereiken van een kritisch eindpunt van de lijn $L_1 L_2 S$ biedt het geval van Fig 5 dat tot Fig. 8 voeren zou. De lijn OQ wordt hier verondersteld niet door te loopen tot het benedenmengpunt M' omdat te voren bij Q de vaste phase optreedt. Daardoor ontbreekt nu het onderste deel der kritische lijn $L_1 = L_2$.

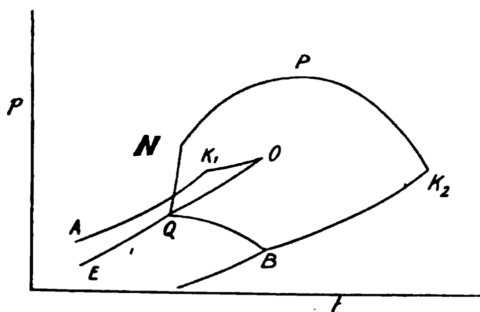


Fig. 8.

Indien echter het mengpunt M' zeer weinig beneden Q zou liggen (metastabiel) zou het snijpunt N bij betrekkelijk lagen druk kunnen gevonden worden. Dergelijke nabijheid van M' en Q heeft de heer Büchner veelvuldig aangetroffen bij systemen van allerlei organische stoffen die, opgelost in vloeibaar CO_2, daarmee twee lagen geven.

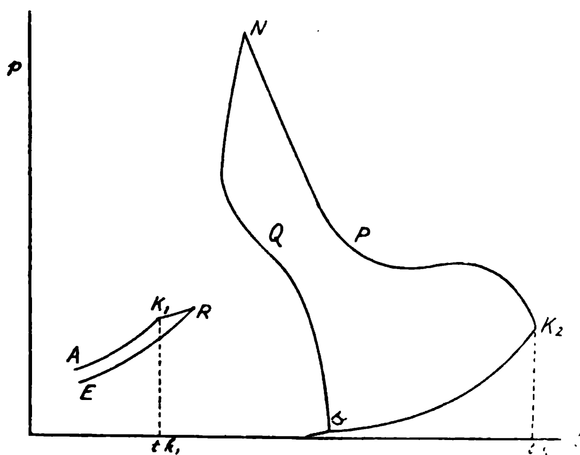


Fig. 9.

Behalve de drie gevallen fig. 6, 7, 8 waarin een kritisch eindpunt der lijn QN bestaat is nu nog een vierde type mogelijk. Dit treedt te voorschijn wanneer de vloeistof op de lijn EQ reeds kritisch wordt met den damp, voordat Q bereikt is, d. i. voordat naast de vaste phase ook de tweede vloeistof optreedt. ER (Fig. 9) snijdt dan de kritische lijn vloeistof-damp in een kritisch punt R dat geheel overeenkomt met het punt p van Smits (fig. 2). De lijn QO ontbreekt nu, d. i. beneden R bemerkt men niets van een tweede vloeistof. De heer Büchner heeft nu weder graphisch afgeleid dat in dit geval de lijn QB voor de tweede reeks vloeistoffen naast vast B en damp versmelt met QN tot éene lijn BQN waarbij de eene fluïde phase op

het benedenste deel het karakter van damp, op het bovendeel van vloeistof heeft, terwijl die echter vloeiend in elkaar overgaan.

In dit geval versmelt evenals in fig. 4 het benedenstuk der kritische lijn GL met het bovenstuk der kritische lijn $L_1 L_2$, $K_2 PN$ en ontstaat weer de mogelijkheid dat ook de lijn BQN een kritisch eindpunt N bezit. Dit punt vertoont eenige overeenkomst met het tweede kritisch eindpunt door SMITS gevonden in q fig. 2. Dat we in fig. 9 te doen hebben met een gebied van twee vloeistoflagen zou alleen duidelijk zichtbaar te maken zijn indien beneden R door uitblijven van de vaste phase twee vloeistoffen naast damp (metastabiel) optraden. Anders toont alleen het eigenaardig beloop van BQN dat we dit type hebben.

Het is den heer BÜCHNER gelukt, een geval te vinden waarin zich dat beloop liet aantoonen (hoewel N onbereikbaar bleef). Fig. 10

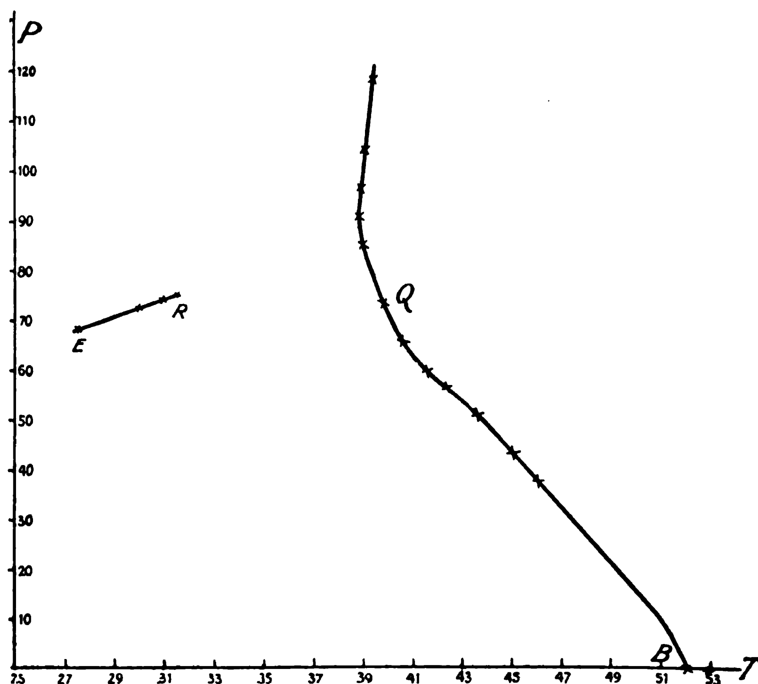


Fig. 10.

geeft een juiste voorstelling van de p, t-lijnen ER en BQ voor vast diphenylamin naast oplossing in vloeibaar CO_2 en damp, die zeer rijk aan CO_2 is op ER en naast een veel meer diphenylamin-houdende tweede fluïde phase op BQ. Het punt R ligt slechts 0°.6 boven het kritisch punt van zuiver CO_2, derhalve is diphenylamin bij die temperatuur uiterst weinig in CO_2 oplosbaar.

Tusschen 31°6 en 38°8 zijn twee fluïde phasen onbestaanbaar naast vast diphenylamin, daarboven treft men weer de tweede drie-

phasenlijn met twee fluïde phasen, nu veel rijker aan diphenylamin. Deze lijn werd bepaald tot 120 atm. druk. De beteekenis van al de gebieden waarin driephasenlijnen ontbreken is alleen door eene reeks p, x-diagrammen uit te drukken.

De gegeven beschouwingen doen de mogelijkheid voorzien om in algemeene trekken de voorwaarden voor het bestaan eener vaste phase naast een of twee fluïde bij het doorschrijden van het gebied der kritische verschijnselen dier laatsten ook voor die binaire mengsels volkomen te overzien, welke in vloeibaren staat niet in alle verhoudingen mengbaar zijn.

Wiskunde. — De Heer CARDINAAL biedt eene mededeeling aan: *„Over de vergelijkingen, waardoor de meetkundige plaats der hoofdassen van een bundel kwadratische oppervlakken bepaald wordt.”*

1. De nu volgende mededeeling kan worden beschouwd als een voortzetting van de voorgaande, opgenomen in het Zittingsverslag van 26 November 1904. Zij bevat de stelkundige behandeling van het vraagstuk, waarvan aldaar een meetkundige behandeling is gegeven. Zij zoude de vergelijking van een oppervlak van den negenden graad moeten doen vinden, dit is evenwel niet geheel doorgevoerd wegens den grooten omvang, dien de berekeningen zouden verkrijgen; evenwel is de vorm van de eindvergelijking gevonden.

2. In de eerste plaats moet de vergelijking worden gevonden van den assenkegel van den concentrischen kegelbundel van den tweeden graad, tevens richtkegel van het assen-oppervlak van den oppervlakkenbundel. Men beschouwe daartoe de snijding van de twee kegelvlakken, die den kegelbundel bepalen, met het vlak in het oneindige, V_∞, benevens den in dit vlak gelegen isotropen cirkel; men heeft dan de drie vergelijkingen, in cartesische rechthoekige coördinaten:

$$A \equiv a_{11} x^2 + a_{22} y^2 + a_{33} z^2 + 2a_{12} xy + 2a_{13} xz + 2a_{23} yz = 0,$$
$$B \equiv b_{11} x^2 + b_{22} y^2 + b_{33} z^2 + 2b_{12} xy + 2b_{13} xz + 2b_{23} yz = 0,$$
$$C \equiv x^2 + y^2 + z^2 = 0.$$

Uit deze vergelijkingen vindt men die van den assenkegel op dezelfde wijze als men de Jacobische kromme van een kegelsnedennet bepaalt:

$$\begin{vmatrix} A_1 & B_1 & C_1 \\ A_2 & B_2 & C_2 \\ A_3 & B_3 & C_3 \end{vmatrix} = 0,$$

waarin A_1, A_2, A_3 enz. de afgeleiden zijn van A ten opzichte van x, y, z.

De vergelijking van den kegel wordt alzoo:

$$\begin{vmatrix} x & a_{11}x + a_{12}y + a_{13}z & b_{11}x + b_{12}y + b_{13}z \\ y & a_{12}x + a_{22}y + a_{23}z & b_{12}x + b_{22}y + b_{23}z \\ z & a_{13}x + a_{23}y + a_{33}z & b_{13}x + b_{23}y + b_{33}z \end{vmatrix} = 0.$$

Men kan, zonder de algemeenheid te kort te doen, altijd aannemen, dat de hoofdassen van een der kegelvlakken langs de coördinaatassen vallen; hieruit volgt, dat men $b_{12} = b_{13} = b_{23} = 0$ mag stellen, waardoor de vergelijking van den kegel vereenvoudigd wordt.

3. Na de vergelijking van dezen kegel te hebben gevonden, kan men tot het opmaken overgaan van het stel vergelijkingen, waaruit de vergelijking van het assen-oppervlak wordt gevonden.

De vergelijking van den oppervlakkenbundel wordt nu:

$$A + \lambda B = 0, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

waarin evenwel A en B een ruimere beteekenis hebben dan voorheen, zijnde A

$$a_{11}x^2 + a_{22}y^2 + a_{33}z^2 + 2a_{12}xy + 2a_{13}xz + 2a_{23}yz + \\ + 2a_{14}x + 2a_{24}y + 2a_{34}z + a_{44} = 0,$$

en B dezelfde uitdrukking met de coëfficienten b.

Men stelle nu de coördinaten van het middelpunt van het oppervlak (1) p, q, r en beschouwe dit middelpunt als oorsprong O' van een nieuw coördinatenstelsel met assen evenwijdig aan de oorspronkelijke. Men verkrijgt dan voor het oppervlak (1) een vergelijking in x', y', z', waarin de termen van den eersten graad ontbreken en die van den tweeden graad dezelfde coëfficienten bezitten; de hoofdassen van dit oppervlak worden gegeven door de drie vergelijkingen:

$$(a_{11}x' + a_{12}y' + a_{13}z') + \lambda(b_{11}x' + b_{12}y' + b_{13}z') + kx' = 0,$$
$$(a_{12}x' + a_{22}y' + a_{23}z') + \lambda(b_{12}x' + b_{22}y' + b_{23}z') + ky' = 0,$$
$$(a_{13}x' + a_{23}y' + a_{33}z') + \lambda(b_{13}x' + b_{23}y' + b_{33}z') + kz' = 0.$$

Zooals te voorzien was, geeft de eliminatie van λ en k dezelfde vergelijking als voor den assenkegel reeds gevonden is.

Wil men de vergelijking ten opzichte van het oorspronkelijke assenstelsel opmaken, dan stelle men $x' = x - p$, $y' = y - q$, $z' = z - r$ en make gebruik van de voorwaardevergelijkingen voor p, q, r:

$$\left.\begin{array}{l}(a_{11} + \lambda b_{11})p + (a_{12} + \lambda b_{12})q + (a_{13} + \lambda b_{13})r + a_{14} + \lambda b_{14} = 0, \\ (a_{12} + \lambda b_{12})p + (a_{22} + \lambda b_{22})q + (a_{23} + \lambda b_{23})r + a_{24} + \lambda b_{24} = 0, \\ (a_{13} + \lambda b_{13})p + (a_{23} + \lambda b_{23})q + (a_{33} + \lambda b_{33})r + a_{34} + \lambda b_{34} = 0.\end{array}\right\} \quad . \ (2)$$

Door deze substitutie nemen de vergelijkingen den navolgenden vorm aan:

$$\left.\begin{array}{l}(a_{11}x + a_{12}y + a_{13}z + a_{14}) + \lambda(b_{11}x + b_{12}y + b_{13}z + b_{14}) + k(x-p) = 0, \\ (a_{12}x + a_{22}y + a_{23}z + a_{24}) + \lambda(b_{12}x + b_{22}y + b_{23}z + b_{24}) + k(y-q) = 0, \\ (a_{13}x + a_{23}y + a_{33}z + a_{34}) + \lambda(b_{13}x + b_{23}y + b_{33}z + b_{34}) + k(z-r) = 0,\end{array}\right\} (3)$$

of wel, korter geschreven:

$$\left.\begin{array}{l}A_1 + B_1\lambda + k(x-p) = 0, \\ A_2 + B_2\lambda + k(y-q) = 0, \\ A_3 + B_3\lambda + k(z-r) = 0.\end{array}\right\} \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ (4)$$

Uit de vergelijkingen (2) en (4) wordt het oppervlak O_9 verkregen door eliminatie van p, q, r, k, λ.

4. Deze eliminatie voert tot langdurige berekeningen, daar de veranderlijken ook als produkten twee aan twee voorkomen. We zullen hierbij den algemeenen gang aangeven, waardoor tevens de toepassing op bijzondere gevallen mogelijk wordt gemaakt.

De vergelijkingen (4) kunnen als volgt geschreven worden:

$$\begin{array}{l}kp = A_1 + B_1\lambda + kx, \\ kq = A_2 + B_2\lambda + ky, \\ kr = A_3 + B_3\lambda + kz.\end{array}$$

Men vermenigvuldige nu elk der vergelijkingen (2) met k en substitueere de waarden kp, kq, kr; men verkrijgt alsdan:

$$(a_{11} + \lambda b_{11})(A_1 + B_1\lambda + kx) + (a_{12} + \lambda b_{12})(A_2 + B_2\lambda + ky) +$$
$$(a_{13} + \lambda b_{13})(A_3 + B_3\lambda + kz) + ka_{14} + kb_{14}\lambda = 0,$$

of wel:

$$(A_1 + B_1\lambda)k + (a_{11} + b_{11}\lambda)(A_1 + B_1\lambda) + (a_{12} + b_{12}\lambda)(A_2 + B_2\lambda) +$$
$$(a_{13} + b_{13}\lambda)(A_3 + B_3\lambda) = 0.$$

Zoo ook vindt men: (5)

$$(A_2 + B_2\lambda)k + (a_{12} + b_{12}\lambda)(A_1 + B_1\lambda) + (a_{22} + b_{22}\lambda)(A_2 + B_2\lambda) +$$
$$(a_{23} + b_{23}\lambda)(A_3 + B_3\lambda) = 0,$$

en eindelijk:

$$(A_3 + B_3\lambda)k + (a_{13} + b_{13}\lambda)(A_1 + \lambda B_1) + (a_{23} + b_{23}\lambda)(A_2 + B_2\lambda) +$$
$$(a_{33} + b_{33}\lambda)(A_3 + B_3\lambda) = 0.$$

Werkt men deze vergelijkingen uit en beschouwt men k en λ als veranderlijken, dan verkrijgt men als uitkomst drie vergelijkingen van den tweeden graad, waartusschen dus k en λ geëlimineerd kunnen worden. Daar evenwel k slechts in de eerste macht daarin voorkomt, zoo kan de eliminatie van k nog zonder bezwaar geschieden. Door gelijkstelling der waarden van k uit de eerste en tweede, en van die uit de tweede en derde der vergelijkingen (5) verkrijgt men:

$$\left.\begin{array}{l}(a_{11}+b_{11}\lambda)(A_1+B_1\lambda)(A_2+B_2\lambda)+(a_{12}+b_{12}\lambda)(A_2+B_2\lambda)^2+\\ (a_{13}+b_{13}\lambda)(A_3+B_3\lambda)(A_2+B_2\lambda)=(a_{12}+b_{12}\lambda)(A_1+B_1\lambda)^2+\\ (a_{22}+b_{22}\lambda)(A_2+B_2\lambda)(A_1+B_1\lambda)+(a_{23}+b_{23}\lambda)(A_3+B_3\lambda)(A_1+B_1\lambda)\\ \text{en}\\ (a_{12}+b_{12}\lambda)(A_1+B_1\lambda)(A_3+B_3\lambda)+(a_{22}+b_{22}\lambda)(A_2+B_2\lambda)(A_3+B_3\lambda)+\\ (a_{23}+b_{23}\lambda)(A_3+B_3\lambda)^2=(a_{13}+b_{13}\lambda)(A_1+B_1\lambda)(A_2+B_2\lambda)+\\ (a_{23}+b_{23}\lambda)(A_2+B_2\lambda)^2+(a_{33}+b_{33}\lambda)(A_3+B_3\lambda)(A_2+B_2\lambda).\end{array}\right\} \quad (6)$$

Bij uitwerking worden deze vergelijkingen van den derden graad in λ, men kan ze verkort schrijven als volgt:

$$\left.\begin{array}{l}M\lambda^3+N\lambda^2+P\lambda+Q=0,\\ M'\lambda^3+N'\lambda^2+P'\lambda+Q'=0,\end{array}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

welke, volgens de methode van Bezout, de volgende resultante geven:

$$\begin{vmatrix}(MN') & (MP') & (MQ')\\ (MP') & (MQ')+(NP') & (NQ')\\ (MQ') & (NQ') & (PQ')\end{vmatrix}=0. \quad . \quad . \quad (8)$$

5. Hieruit blijkt dat de vorm van de eindvergelijking gevonden is, maar zij is zeer ingewikkeld, zooals blijkt uit de waarden der coëfficienten, welke hierbij gegeven worden:

$$M=b_{11}B_1B_2+b_{12}B_2^2+b_{13}B_2B_3-b_{12}B_1^2-b_{22}B_1B_2-b_{23}B_1B_3;$$

$$\begin{array}{rl}N= & a_{11}B_1B_2+b_{11}A_1B_2+b_{11}A_2B_1+2b_{12}A_2B_2+a_{12}B_2^2+\\ & a_{13}B_2B_3+b_{13}A_3B_2+b_{13}A_2B_3-a_{12}B_1^2-2b_{12}A_1B_1-\\ & a_{22}B_1B_2-b_{22}A_2B_1-b_{22}A_1B_2-a_{23}B_1B_3-b_{23}A_3B_1-\\ & b_{23}A_1B_3;\end{array}$$

$$\begin{array}{rl}P= & b_{11}A_1A_2+a_{11}B_1A_2+a_{11}A_1B_2+2a_{12}A_2B_2+b_{12}A_2^2+\\ & b_{13}A_2A_3+a_{13}A_2B_3+a_{13}A_3B_2-b_{12}A_1^2-2a_{12}A_1B_1-\\ & b_{22}A_1A_2-a_{22}A_1B_2-a_{22}A_2B_1-b_{23}A_1A_3-a_{23}A_1B_3-\\ & a_{23}A_3B_1;\end{array}$$

$$Q = a_{11} A_1 A_2 + a_{12} A_2^2 + a_{13} A_2 A_3 - a_{12} A_1^2 - a_{22} A_1 A_2 - a_{23} A_1 A_3.$$

$$M' = b_{12} B_1 B_3 + b_{22} B_2 B_3 + b_{23} B_3^2 - b_{13} B_1 B_2 - b_{23} B_2^2 - b_{33} B_2 B_3;$$

$$N' = a_{12} B_1 B_3 + b_{12} A_1 B_3 + b_{12} A_3 B_1 + a_{22} B_2 B_3 + b_{22} A_2 B_3 + b_{22} A_3 B_2 + a_{23} B_3^2 + 2b_{23} A_3 B_3 - a_{13} B_1 B_2 - b_{13} A_1 B_2 - b_{13} A_2 B_1 - a_{23} B_2^2 - 2b_{23} A_2 B_2 - a_{33} B_2 B_3 - b_{33} A_3 B_2 - b_{33} A_2 B_3;$$

$$P' = b_{12} A_1 A_3 + a_{12} A_3 B_1 + a_{12} A_1 B_3 + b_{22} A_2 A_3 + a_{22} A_3 B_2 + a_{22} A_2 B_3 + 2a_{23} A_3 B_3 + b_{23} A_3^2 - b_{13} A_1 A_2 - a_{13} A_1 B_2 - a_{13} B_1 A_2 - 2a_{23} A_2 B_2 - b_{23} A_2^2 - b_{33} A_2 A_3 - a_{33} A_2 B_3 - a_{33} A_3 B_2;$$

$$Q' = a_{12} A_1 A_3 + a_{22} A_2 A_3 + a_{23} A_3^2 - a_{13} A_1 A_2 - a_{23} A_2^2 - a_{33} A_2 A_3.$$

6. Met behulp dezer uitdrukkingen kan de vergelijking van het assen-oppervlak voor elk voorkomend geval bepaald worden. Daardoor is het doel dezer mededeeling bereikt; we zullen haar besluiten met eenige opmerkingen.

a. Zelfs in het algemeene geval is bekorting bij de uitvoering mogelijk. Neemt men aan dat de coördinaatassen langs de assen van een der oppervlakken, b.v. van $B = 0$, vallen, dan wordt $b_{12} = 0$, $b_{13} = 0$, $b_{23} = 0$, $b_{14} = 0$, $b_{24} = 0$, $b_{34} = 0$, terwijl ook B_1, B_2, B_3 eenvoudige gedaanten aannemen, en alle coefficiënten, behalve Q en Q', vereenvoudigd worden.

Tevens blijkt bij deze substitutie, dat uit de vergelijking (8) een factor kan worden verwijderd; voert men namelijk de bovengenoemde waarden voor b_{ik} in, dan vindt men:

$$M = (b_{11} - b_{22}) B_1 B_2 \qquad M' = (b_{22} - b_{33}) B_2 B_3;$$

hieruit volgt dat de eerste kolom van den determinant (8) door B_2 deelbaar is. Deze deelbaarheid hangt samen met het feit, dat de vergelijking van het assenoppervlak van den negenden graad moet worden, terwijl bij ontwikkeling de determinant (8) van den twaalfden graad wordt. Bij volledige uitwerking moeten dus factoren uit (8) wegvallen.

b. Uit de vroegere meetkundige behandeling blijkt, dat het oppervlak O_2 in sommige gevallen ontaardt. Als een der daarbij optredende bijzondere gevallen werd het geval eener circulaire basiskromme van den bundel behandeld, waarbij O_2 zich in een cubisch oppervlak en in een oppervlak van den zesden graad splitste. De vergelijkingen bij de stelkundige behandeling van dit geval worden, wanneer men het vlak XOY kiest als vlak, dat volgens een cirkelbundel gesneden wordt:

$$A \equiv a_{11} x^2 + a_{11} y^2 + 2a_{13} xz + 2a_{23} yz + 2a_{34} z + a_{44} = 0,$$

$$B \equiv b_{33} z^2 + 2b_{13} xz + 2b_{23} yz + 2b_{14} x + 2b_{34} z = 0.$$

Uit deze vergelijkingen kunnen de vereenvoudigde waarden voor $M, N \ldots$ afgeleid worden.

Physiologie. — De Heer ZWAARDEMAKER biedt eene mededeeling aan over: *„De betrekkelijke gevoeligheid van het menschelijk oor voor tonen van verschillende toonshoogte, met orgelpijpen nagegaan."*

Nagenoeg gelijktijdig, doch langs verschillenden weg, werd de betrekkelijke gevoeligheid van het oor, naar gelang van de toonshoogte, door MAX WIEN [1]) en door F. H. QUIX en mij [2]) nagegaan. De uitkomst dezer beide onderzoekingsreeksen bood op sommige punten overeenkomst, op andere verschil. De overeenkomst is:

1°. dat er slechts één maximum van gevoeligheid bestaat;
2°. dat dit maximum zich bevindt bij g^4;
3°. dat de zone van redelijke gevoeligheid zich van c^1 tot g^6 uitstrekt;
4°. dat daarbuiten, naar de grenzen der toonladder toe, de gevoeligheid zeer sterk afneemt;

Het verschil is:

1°. dat, binnen het bereik der redelijk gevoelige zone, bij MAX WIEN de gevoeligheid nog sterk uiteenloopt, bij ons daarentegen van dezelfde orde is;
2°. dat het minimum perceptibile bij MAX WIEN, voor het gevoeligste punt, 100000000 maal kleiner is dan bij ons.

Bij dezen stand van zaken scheen het gewenscht nog eens, langs een geheel andere methode, de minima perceptibilia door de geheele toonladder te bepalen. Zoowel telephoon als stemvorken zouden daarbij moeten worden vermeden. Wij namen dus onze toevlucht tot wijde gedekte orgelpijpen, waarvan een reeks in hout van uniform maaksel van C tot g^4 ter beschikking stond, ten deele samenvallend met de bekende fluiten van EDELMANN en waarbij dan het Galtonfluitje kon aansluiten.

Er zijn eenige reeksen van zulke proeven genomen, deels op de heide te Milligen, deels in de boekengaanderij der Universiteitsbibliotheek te Utrecht, deels in de geluidvrije kamer van het Physiologisch-Laboratorium. Daar de uitkomsten, in het algemeen, vrijwel overeenstemmen en later volledig gepubliceerd zullen worden, wensch ik voor het oogenblik slechts twee reeksen, die onder de eenvoudigste voorwaarden zijn genomen, te bespreken. Het zijn *a.* de eindreeks op de heide, *b.* de eindreeks in de boekengaanderij. De opstelling, die in beide dezelfde was, worde vooraf gemeenschappelijk beschreven.

De orgelpijp, die als geluidsbron dienst doet, is dicht bij den bo-

---

1) MAX WIEN. Physik. Ztschr. IV p. 69. Pflüger's Archiv Bd. 97. p. 1. 1903.

2) ZWAARDEMAKER en QUIX. Ned. Tijdschr. v. Geneesk. 1901 II p. 1374: 1902 II p. 417. en Engelmann's Archiv. 1902 suppl. p. 367.

dem, met zoo min mogelijk aanrakingsvlak, aan een statief verticaal opgesteld en is in verbinding gebracht met een spirometer van HUTCHINSON. Vlak onder de luchtkamer van de orgelpijp en met deze door een wijde opening verbonden, bevindt zich een ligroine-manometer. Daar de manometer stomphoekig gebogen is, kan tot $^1/_4$ m.m. waterdruk afgelezen worden. De spirometer wordt nu, door middel van een bakje met zand, zoodanig bezwaard, dat hij met zeer regelmatigen gang de lucht uitdrijft en de orgelpijp zacht, zonder hoorbaar blaasgeruisch en zonder boventonen, doet aanspreken. De daarbij verbruikte lucht wordt op de schaal van den spirometer afgelezen en, doordat tegelijker tijd een aftikhorloge in beweging is gezet, per secunde berekend. Het product van luchtvolumen, druk en versnelling der zwaartekracht (alles in cm.) geeft dan de per secunde toegevoerde energie in ergs aan.

Welk gedeelte dezer energie in geluid wordt veranderd, is onbekend. WEBSTER[1]) schat de "efficiency" op 0,0013, à 0,0038; RAYLEIGH[2]) daarentegen veronderstelde in 1877, bij wijze van voorloopige raming, dat alles in geluid werd omgezet („supposing the whole energy of the escaping air converted into sound and no dissipation on the way.") De waarheid zal wel in het midden liggen, daar wij steeds op een volkomen zuiver en gemakkelijk aanspreken acht hebben gegeven. Voor zulk een geval merkte MAX WIEN in 1888 op: „Ein Energieverlust findet [aber] sicher statt erstens dadurch, dass ein Theil des Luftstroms im allgemeinen gar nicht in Schallwellen umgewandelt wird, sondern durch Wirbelbildung theils innerhalb, theils ausserhalb der Pfeife verloren geht. Wir werden weiter unten sehen, dass dieser Theil nur für eine bestimmte Stellung der Lippe der Pfeife und für einen bestimmten Druckbereich gering is. Ein zweiter Energieverlust findet durch Reibung an den Wänden der Pfeife und Erschütterung derselben statt; ein dritter auf dem Wege zwischen Tonquelle und Beobachter durch Reibung am Boden, Bewegung der Luft (Wind) und innere Reibung der Luft. Dieser letzte Theil ist speciell bei RAYLEIGH verhältnissmässig gross, da . . . .

. . . .

durch innere Reibung ein Energieverlust von ca. 22 °/₀ stattfand.[3])

Wanneer 22 °/₀ verlies hier betrekkelijk veel geacht wordt, mag men aannemen, dat MAX WIEN toen ten tijde voor het verlies langs anderen weg een dergelijk of kleiner bedrag veronderstelde. Doch hoe het zij, welke ook de „efficiency" der toegevoerde energie moge

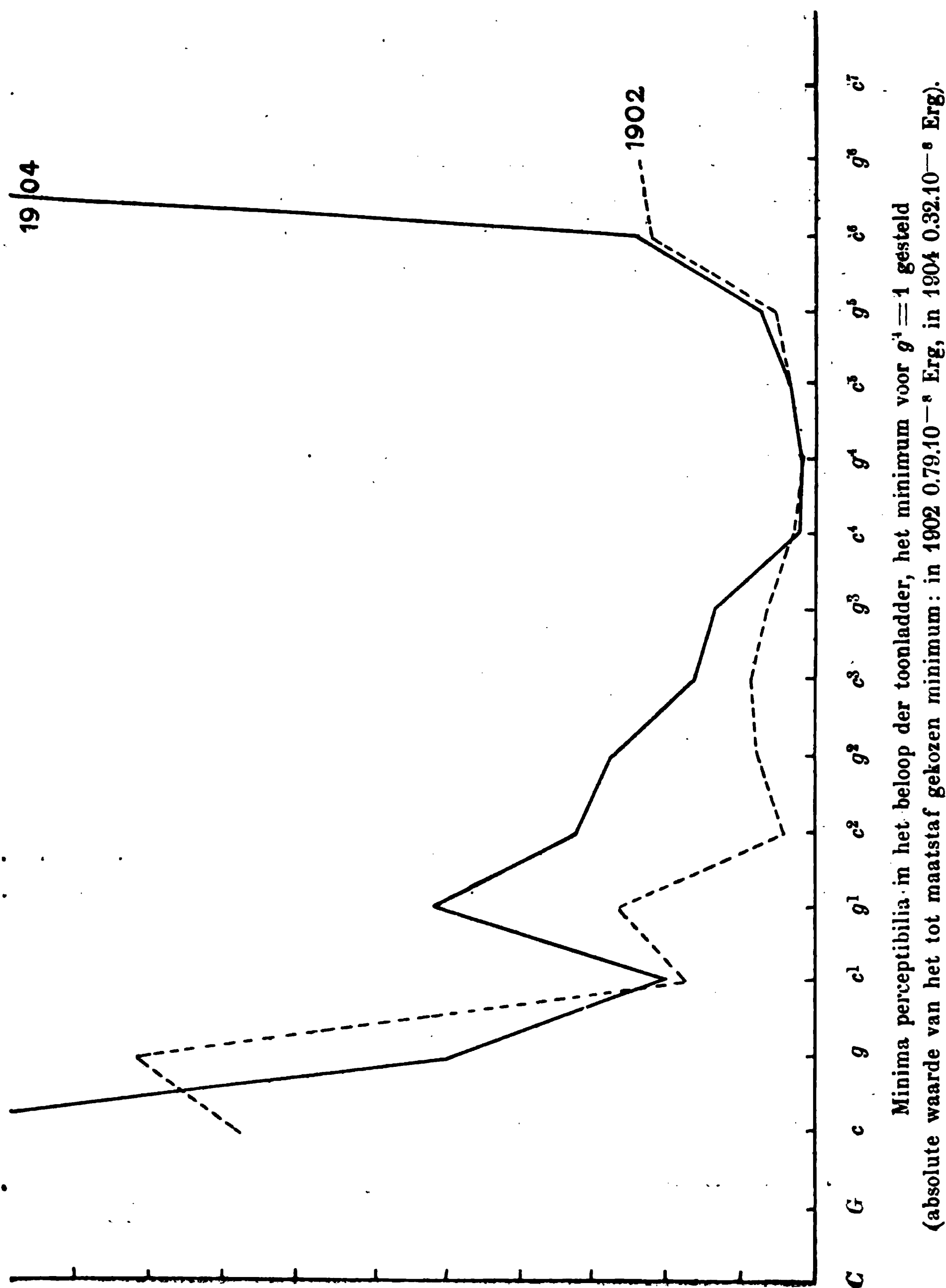
[1]) A. G. WEBSTER Boltzmann's Festschrift 1904 p. 870

[2]) RAYLEIGH Proc. Roy. Soc. vol 26 p. 248 1877.

[3]) M. WIEN, Die Messung der Tonstärke, Inauguraldissertation. Berlin 1888 p. 45.

geweest zijn, er is geen grond om aan te nemen, dat zij voor de verschillende pijpen noemenswaard verschillend zal zijn geweest. De houten pijpen althans behoorden tot eenzelfde en gelijkmatig gebouwde reeks. Voor vergelijkende bepaling is de methode dus toereikend.

Terwijl de eene waarnemer de schalen van den spirometer en manometer aflas, begaf de andere zich op den grootsten afstand, waarop de toon nog juist werd gehoord en herkend („Erkennungsschwelle"). Deze afstand werd dan later in rekening gebracht als de straal van een halven bol, over welken de geluidsenergie zich verbreidde.



Minima perceptibilia in het beloop der toonladder, het minimum voor $g^4 = 1$ gesteld
(absolute waarde van het tot maatstaf gekozen minimum: in 1902 $0.79.10^{-8}$ Erg, in 1904 $0.32.10^{-8}$ Erg).

I. *Proeven op de heide te Milligen* 19 October 1904 3e. serie; acustisch waarnemer F. H. QUIX, optisch waarnemer H. F. MINKEMA.

Geluids-bron.	Toons-hoogte	Trillings-getal.	Luchtverbruik per sec. in cm³.	Waterdruk onder de pijp in cm.	Toegevoerde energie per sec. vol. × druk × 981 (in Ergs)	Afstand v. d. luisteraar in M.	Oppervlak van een halven bol in cm². met afstand als straal.	Geluidsenergie op de grens v. het hooren p. sec. en p.cm². in Ergs.	Geluidsenergie op h. trommelvlies p. benoodigd getal perioden i. Ergs.	Aantal noodige perioden	Aanmerkingen.
Gedekte houten orgelpijpen	C	64	238	0.68	$15.9\ 10^{4}$	80	$4.0\ 10^{8}$	$39\ 10^{-5}$	$411.5\ 10^{-8}$	2	
	G	96	208	1.60	32.7 »	100	6.3 »	52.0 »	361.0 »	2	
»	c	128	69.4	0.40	2.7 »	60	2.3 »	12 0 »	62.7 »	2	
»	g	192	75	0.46	3.4 »	150	14.1 »	2.4 »	8.3 »	2	
»	c^1	256	44 6	0 40	1.8 »	150	14.1 »	1.2 »	3.2 »	2	
»	g^1	384	43.1	0.74	3 1 »	100	6.3 »	5 0 »	8.7 »	2	
»	c^2	512	28.9	0.91	2.6 »	100	6.3 »	4.1 »	5.4 »	2	
Groote fluit van Edelmann	g^2	768	58.1	1 25	7.1 »	145	13.2 »	5.4 »	4.7 »	2	
	c^3	1024	69.4	1.65	11.2 »	205	26.4 »	4.3 »	2.8 »	2	
»	g^3	1536	113.6	2.51	28.0 »	280	49.2 »	5.7 »	2.5 »	2	
Kleine fluit van Edelmann	c^4	2048	64.1	2.74	17.2 »	505	160.2 »	1.1 »	0.4 »	2	
	g^4	3072	63.3	2.79	17.3 »	430	116.1 »	1.5 »	0.3 »	2	
Galton-	c^5	4096	46.4	3.02	13.7 »	275	47.5 »	2 9 »	0.6 »	2.5	
fluit	g^5	6144	43	3.02	12.7 »	250	39.3 »	3.2 »	1.0 »	5.5	
»	c^6	8192	46.7	3.14	14 4 »	220	28.1 »	5.1 »	4.2 »	20	
»	g^6	12288	43.8	3.25	14.0 »	70	3.1 »	45.5 »	24.8 »	20	
»	c^7	16384	45.8	3.25	14.6 »	20	0.3 »	581.3 »			

A. *Proeven op de heide bij Milligen.*

Volkomen vlak terrein, met boomen eerst op 600 meter afstand. Windstille, schoone avond, 19 October 1904. Acustische waarnemer F. H. QUIX, optische waarnemer H. F. MINKEMA. (Zie Tabel I).

B. *Proeven in de boekengaanderij der Universiteits-bibliotheek.*

Middaguur, 3 Januari 1905. Acustische waarnemer H. ZWAARDEMAKER, optische waarnemer H. F. MINKEMA. (Zie Tabel II).

Wanneer wij voorloopig alleen met de toegevoerde energie rekening houden en dus afzien van het noodzakelijk energieverlies in de orgelpijp en in de lucht; wanneer wij verder de geldigheid der theoretische afstandswet (uitbreiding over een halven bol) vooropstellen, wordt men tot de volgende slotsom gebracht:

1°. dat de gevoeligheid van ons oor slechts één maximum heeft, liggende in het vier-gestreept octaaf;

2°. dat er een zone is van redelijke gevoeligheid, gaande van g^1 tot g^6;

3°. dat daarbuiten de gevoeligheid zeer snel afneemt;

4°. dat in de redelijk gevoelige zone, de minima perceptibilia zijn van dezelfde orde;

5°. dat, voor het gevoeligst punt der toonladder, het minimum perceptibile bij QUIX $0,32 \times 13^{-8}$ Erg, bij mij $1,9 \times 10^{-8}$ Erg bedraagt.

Het ware minimum perceptibile, voor het gevoeligste punt der toonladder, zal natuurlijk lager liggen, Hoeveel lager, laat zich voor het oogenblik niet bepalen, doch in elk geval blijft het, met orgelpijpen gevondene, minimum stellig millioenmaal grooter dan dat, wat door MAX WIEN uit zijne telephoonproeven berekend werd. Het op de heide en in de bibliotheek bepaalde minimum stemt daarentegen bevredigend overeen met dat, hetwelk door ons vroeger onder inachtneming van de gegevens van TÖPLER en BOLTZMANN [1]) voor stemvorken berekend werd.

Wanneer men de door WEBSTER gevonden „efficiency" van een orgelpijp in rekening brengt (0,0013 en 0,0038), wordt het minimum perceptibile voor het meest gevoelige punt der toonladder wel is waar kleiner, n.l. 0,45 à 1,3. 10^{-11} Erg; doch het bereikt nog op

[1]) TÖPLER u. BOLTZMANN. Ann. d. Physik u. Chemie Bd. 141 p. 321.

II. *Proeven in de Universiteits-bibliotheek* 3 Januari 1905; acustisch waarnemer H. ZWAARDEMAKER, optisch waarnemer H. F. MINKEMA.

Geluids- bron.	Toons- hoogte	Trillings- getal.	Luchtverbruik per sec. in cm^3.	Waterdruk onder de pijp in cm.	Toegevoerde energie per sec. vol. × druk × 981 (in Ergs)	Afstand v. d. luisteraar in M.	Oppervlak van een halven bol in cm^2. met afstand als straal.	Geleidsenergie op de grens v. het hooren p sec. en p. cm^2. in Ergs.	Geluidsenergie op h. trommelvlies p. benoodigd getal perioden i. Ergs.	Aantal noodige perioden	Aanmerkingen.
Gedekte houten orgelpijpen.	C	64	166.6	0.57	9.3 10^4	18	0.2 10^8	457.8 10^{-5}	4768 10^{-8}	2	
	G	96	138.8	1.08	14.7 »	19	0.2 »	648.7 »	4515 »	2	
»	c	128	96.1	0.91	8.6 »	27	0.5 »	187.4 »	976 »	2	
»	g	192	83.3	0.57	4.7 »	42	1.1 »	42.0 »	146 »	2	
»	c^1	256	45.4	0.51	2.3 »	42	1.1 »	20.5 »	53.4 »	2	
»	g^1	384	31.3	0.4	1.2 »	45	1.3 »	96.6 »	16.8 »	2	
»	c^2	512	25	0.63	1.5 »	58	2.1 »	7.3 »	9.5 »	2	
»	g^2	768	27.2	0.91	2.4 »	62	2.4 »	10.1 »	8.7 »	2	
»	c^3	1024	22.7	0.97	2.2 »	65	2.7 »	8.1 »	5.3 »	2	
»	g^3	1536	20	1.08	2.1 »	65	2.7 »	8.0 »	3.5 1	2	
»	c^4	2048	18.5	1.37	2.5 »	66	2.7 »	9.1 »	3.0 »	2	
»	g^4	3072	14.5	1.94	2.8 »	70	3.1 »	9.0 »	1.9 »	2	eindpunt der gaanderij.
Galton-	c^5	4096	28.6	1.25	3.5 »	71	3.2 »	11.1 »	2.3 »	2.5	
fluit.	g^5	6144	29.4	1.94	5.6 »	69	3.0 »	18.7 »	5.6 »	5.5	
»	c^6	8192	27.7	1.54	4.2 »	42	1.1 »	37.8 »	30.7 »	20	
»	g^6	12288	37	1.54	5.6 »	25	0.4 »	142.4 »	77.2 »	20	
»	c^7	16384	35.7	2.28	8.0 »	20	0.3 »	317.9 »	.		

verre na niet de verbazend kleine waarde van MAX WIEN's telephoonproeven. Ook al neemt men aan, dat men 's nachts in een laboratorium, in diepe stilte, beter hoort dan op de heide, om van het middaguur in de bibliotheek te zwijgen, dan wordt het verschil daardoor nog geenzins toegelicht. Ik zie echter geen reden om aan de uitkomst van proeven, genomen op een volkomen vlak terrein, ver van bosschen of gebouwen, waarop volgens MAX WIEN's vroegere verdienstelijke onderzoekingen de theoretische afstandswet der geluidsverbreiding volmaakt van toepassing is, geringere waarde toe te kennen, dan aan telephoonproeven, die zeer ingewikkelde berekeningen noodig maken.

Geologie. — De Heer MARTIN biedt eene mededeeling aan van den Heer H. G. JONKER: *„Bijdragen tot de kennis der sedimentaire zwerfsteenen in Nederland. I. De Hondsrug in de provincie Groningen. 2. Bovensilurische zwerfsteenen. — Eerste mededeeling: Zwerfsteenen van den ouderdom der oostbaltische zone G."*

(Mede aangeboden door den Heer J. M. VAN BEMMELEN).

Deze mededeeling vormt het begin der beschrijving van de bovensilurische zwerfsteenen van Groningen en omstreken als vervolg op mijn in 1904 verschenen bijdrage, waarin de cambrische en ondersilurische erratica zijn behandeld (36). Van groot nut voor de studie dezer jongere gesteenten was voor mij de omstandigheid, dat ik in den zomer van het afgeloopen jaar de gelegenheid heb gehad een deel der Scandinavisch-baltische lagen door eigen onderzoek te leeren kennen. Door een verblijf op Gotland van bijna een maand ben ik er in geslaagd een groot aantal gesteentesoorten met daarvoor karakteristieke petrefacten te verzamelen ter vergelijking met hier voorkomende erratische gesteenten. Dankbaar maak ik hierbij melding van de hulp van Drs. O. W. WENNERSTEN, die mij op enkele excursies heeft vergezeld en mij meermalen bewondering heeft afgedwongen voor zijn in elk opzicht zoo enorme kennis van zijn geboorteland, den klassieken bodem voor de studie van het bovensiluur. Schonen en Oesel daarentegen heb ik nog niet kunnen bezoeken; het vergelijkingsmateriaal uit die streken, aanwezig in het Mineral.-Geol. Instituut alhier, voor het grootste deel bijeengebracht door den Heer J. H. BONNEMA,

zal evenwel veel daarvan kunnen vergoeden, al zullen niet alle vragen kunnen worden beantwoord.

Een verblijf van enkele dagen in Upsala stelde me in staat onder de vriendelijke leiding van Dr. C. WIMAN het in het Geologisch Instituut aldaar aanwezige materiaal uit de verschillende ondersilurische streken van Zweden te onderzoeken. Deze natuurlijk eenigszins vluchtige studie noopt mij tot het aanbrengen van eenige, zij het ook niet zeer belangrijke veranderingen in mijne vroegere beschrijving. Intusschen is dat materiaal door nieuwe vondsten iets uitgebreid en waar nieuwere publicaties ook steeds enkele wijzigingen of aanvullingen met zich meebrengen, heb ik besloten thans hierop niet in te gaan, doch al deze corrigenda en addenda samen te vatten tot een aanhangsel aan het slot van de behandeling der Groninger erratica.

Aan de eigenlijke beschrijving der bovensilurische zwerfsteensoorten, waarvan in deze mededeeling twee zijn behandeld, gaan enkele bladzijden vooraf, die uit een historisch oogpunt niet zonder belang zijn. Na het verschijnen mijner eerste bijdrage had dr. L. HOLMSTRÖM in Åkarp de vriendelijkheid mij te wijzen op enkele gedeelten zijner kort geleden uitgekomen biographie van OTTO TORELL. Daaruit bleek me, dat deze in 1866 een door de Hollandsche Maatschappij der Wetenschappen te Haarlem uitgeschreven prijsvraag over de herkomst der steenen en versteeningen van den Groninger Hondsrug had beantwoord. Het bekroonde geschrift is echter nooit uitgegeven en eerst na den dood van den schrijver weer aan de Hollandsche Maatschappij afgestaan. Door de welwillendheid van haren secretaris, Prof. dr. J. BOSSCHA, heb ik TORELL's antwoord kunnen bestudeeren, waardoor de me tevoren raadselachtige verhouding van den vader der landijstheorie tot de Groninger zwerfsteenen me duidelijk is geworden. Zijne denkbeelden over ons onderwerp vormen eene noodzakelijke aanvulling van het historisch overzicht.

Ten slotte is het me een aangename plicht mee te deelen, dat ik ook dit jaar weder den steun heb mogen genieten van het Groninger Universiteitsfonds, terwijl de kosten mijner studiereis naar Zweden grootendeels zijn bestreden uit een subsidie, mij met goedvinden van het Bestuur van het Natuurkundig Genootschap te Groningen verleend door het Centraal Bureau voor de kennis der provincie Groningen en omgelegen streken. De daaruit blijkende voortdurende belangstelling voor het onderwerp mijner studie heeft me zeer verheugd.

Aanvulling van het Historisch Overzicht.

O. Torell.

De in 1865 door de Hollandsche Maatschappij der Wetenschappen te Haarlem uitgeschreven prijsvraag luidde als volgt:

„On sait, surtout par le travail de M. ROEMER à Breslau, que plusieurs des fossiles, que l'on trouve près de Groningue appartiennent aux mêmes espèces que ceux que l'on trouve dans les terrains siluriens de l'île de Gothland. Ce fait a conduit M. ROEMER à la conclusion, que le diluvium de Groningue a été transporté de cette île de Gothland; mais cette origine paraît peu conciliable avec la direction dans laquelle ce diluvium est déposé, direction qui indiquerait plutôt un transport de la partie méridionale de la Norvège. La Société désire voir décidée cette question par une comparaison exacte des fossiles de Groningue avec les minéraux et les fossiles des terrains silüriens et autres de cette partie de la Norvège, en ayant égard aussi aux modifications que le transport d'un pays éloigné et ses suites ont fait subir à ces minéraux et à ces fossiles."

TORELL's antwoord hierop bestaat uit twee deelen. Het eerste deel behandelt de eigenlijke vraag en heeft tot titel: „Essai sur la question proposée de la Société Hollandaise des Sciences à Harlem." Daarin worden de hem bekende versteeningen van Groningen opgesomd met vermelding van literatuur en geologisch voorkomen. Nieuwe soorten komen daaronder bijna niet voor, zoodat deze beschrijving weinig meer is dan een uitwerking van ROEMER's bewerking der Groninger fossielen. Dit is trouwens niet te verwonderen, omdat zijn materiaal ook grootendeels afkomstig was van COHEN, dien hij in 1865 heeft bezocht. Wel bevonden zich onder de hem uit het museum van Natuurlijke Historie te Groningen verstrekte collectie, waarover ik in mijn eerste stuk reeds heb gesproken (36, p. XXXIII), verschillende fossielen, die aan ROEMER niet bekend waren, doch TORELL schijnt zich toentertijd met de bepaling van nieuwe versteeningen niet in 't bijzonder te hebben beziggehouden. Uit zijne opsomming trekt hij alleen het resultaat, dat de sedimentaire zwerfsteenen wel van Noorwegen zouden *kunnen* afkomstig zijn, doch dat daarvoor geen enkel bewijs en veeleer de herkomst van Oesel-Gotland waarschijnlijker is.

In de tweede helft van dit eerste stuk evenwel behandelt hij de gesteenten zelf. Door vergelijking met kalksteenen van Noorwegen en Gotland komt hij er toe het eerste terrein geheel uit te sluiten en deze uitkomst wordt verder nog gesteund door hetgeen de kristallijne zwerfsteenen, die nu ook worden beschreven, leeren. Nadat ook

de verspreiding der verschillende erratische gesteentesoorten is onderzocht, luidt zijne conclusie op de hem gestelde vraag aldus:

„Le résultat de ces recherches tend ainsi à confirmer l'opinion déjà émise par M. FERD. ROEMER, que les blocs siluriens de Groningue proviennent de l'Esthonie et de l'île de Gothland, mais nullement de la Norvège".

Deze eerste verhandeling werd door hem in 1866 ingezonden; het volgende jaar een tweede stuk onder den titel:

„Recherches sur les phénomènes glaciaires de l'Europe du Nord", dat om meer dan één reden een merkwaardig geschrift is. Daar zijn inhoud evenwel niet direct slaat op de ons hier bezighoudende vraag, zij hier alleen vermeld, dat genoemde verhandeling, kort gezegd, *een uitvoerig pleidooi is voor de landijstheorie*, die daarin *voor het eerst* consequent wordt aangenomen en verdedigd. Onder een aan L. VON BUCH ontleend motto (Ueber die Ursachen der Verbreitung grosser Alpengeschiebe, 1811, Abhandl. d. Berlin. Akad., p. 185, 186), te interessant om hier niet even te herhalen:

„Wer sich etwas mit den Blöcken beschäftigt hat, welche in so zahlloser Menge die Ebenen des nördlichen Europa bedecken, wird nicht einen Augenblick zweifeln, dasz nicht auch in dieser Zerstreuung dasselbe Phänomen wiederholt ist, was in der Schweiz so auffallend wird. Wäre die Granitzone des Wallisausbruchs nicht von den Jurabergen zurückgehalten worden, so würde sie an den Ufern des Doux und der Saone eben so zerstreut über die Flächen gelagert sein, eben so dicht wie in soviel Gegenden der Mark Brandenburg, von Pommern, Meklenburg, Holstein ...... Das nordische Phänomen ist daher wohl bei weitem grösser als das schweizerische, *allein von derselben Natur; und wahrscheinlich liegt ihm deswegen auch eine ähnliche Ursache zum Grunde,*" geeft TORELL hierin een overzicht van zijne op grond van talrijke reizen verkregen inzichten omtrent den oorsprong van diluviale afzettingen en de gronden, die volgens zijne meening pleiten voor eene bedekking door landijs. De oudere theorieën worden uitvoerig gecritiseerd en nadat hij de ijsvorming van Groenland, waar het landijs eene oppervlakte beslaat van $^{1}/_{8}$ deel van het Noordeuropeesche erratische terrein, heeft beschreven, zegt hij:

„Serait-il donc absurde de supposer, qu'une couverture glaciaire semblable, mais plus grande des $^{7}/_{8}$, a existé aussi dans l'Europe du Nord pendant une époque, où la faune marine du Spitzberg vivait entre les 50° et 60° de Lat., où le Betula nana croissait dans le Devonshire et où le renne avait son domicile dans la France méridionale!"

Dit citaat illustreert voldoende de beteekenis dezer verhandeling. Ze is helaas nooit gedrukt. Wel heeft TORELL zijn werk van de Hollandsche Maatschappij teruggevraagd om het voor den druk te revideeren en zijn dan ook verschillende verbeteringen en kantteekeningen aangebracht, doch verder is het niet gekomen. Dit is daarom te betreuren, wijl het nu tot 1875 heeft geduurd, voordat zijne inzichten aanhangers vonden onder de Duitsche geologen, het jaar, waarin TORELL op den gedenkwaardigen 3 November door zijne voordracht voor de Duitsche geologische vereeniging in verband met de weer door hem ontdekte gletscherkrassen op de schelpkalk van Rüdersdorf verschillende vakgenooten van de juistheid zijner theorie overtuigde. Want indien de hier genoemde verhandeling nog in 1867 was gedrukt, zou ze zeker in hooge mate hebben bijgedragen om de nieuwe denkbeelden spoediger te verbreiden.

Het lijvige, in het Fransch geschreven en van Fransche, Zweedsche en Nederlandsche (van de hand van STARING, die met BOSQUET en VAN BREDA de commissie van beoordeeling vormde) aanteekeningen voorziene manuscript is thans weer in het bezit der Hollandsche Maatschappij van Wetenschappen. De in den tekst vermelde bij het werk behoorende kaarten (2) en plaat bevinden zich niet daarbij. Meer bijzonderheden over den inhoud kan men in TORELL's biographie door HOLMSTRÖM vinden (35, p. 18—25).

BOVENSILURISCHE ZWERFSTEENEN.

Bij de beschrijving der bovensilurische zwerfsteenen doen zich verschillende moeilijkheden voor, die alle daartoe terug te brengen zijn, dat de juiste opeenvolging der lagen in het Scandinavisch-baltisch gebied niet met zekerheid bekend is. Speciaal voor het oostbalticum is de bouw reeds lang geleden door SCHMIDT vastgesteld en voorzoover ik weet, nooit door iemand weersproken. Zijne verdeeling der lagen op Gotland daarentegen, zich aansluitende aan de opvatting van MURCHISON, heeft weinig aanhangers gevonden en is in 't bijzonder bestreden door LINDSTRÖM, die eene geheel andere meening is toegedaan. Deze nu reeds jaren lang gevoerde strijd over den bouw van Gotland heeft nog steeds geene oplossing gevonden. Er dient gezegd, dat vrijwel alle andere onderzoekers, die zich over deze kwestie hebben uitgelaten, de partij van LINDSTRÖM hebben gekozen; zoo DAMES, die eene verdeeling heeft gegeven, welke weinig van die van LINDSTRÖM verschilt; verder STOLLEY, WIMAN, BATHER, KAYSER e. a. Ik zelf ben niet zoo gelukkig op grond van mijn kort verblijf op

Gotland eene bepaalde meening te durven uitspreken. Wel schijnt het me toe, dat over 't algemeen SCHMIDT's argumenten sterker zijn dan die van LINDSTRÖM, zoodat het me nauwelijks mogelijk voorkomt, dat nieuwere onderzoekingen diens opvatting op alle punten zullen bevestigen. Bij het verzamelen op Gotland heb ik meer dan eens aan de juistheid dier LINDSTRÖM'sche verdeeling getwijfeld en in enkele gevallen bepaalde tegenstrijdigheden opgemerkt. Hoe dit echter ook zij, voorloopig is het niet mogelijk eene parallel te trekken tusschen de bovensilurische lagen van Gotland en van Oesel, eene zaak, die toch voor eene behandeling van zwerfsteenen van dien ouderdom eigenlijk niet gemist kan worden. Het is te hopen, dat de onderzoekingen van HOLM, die zich met deze kwestie heeft beziggehouden, niet lang meer op zich zullen laten wachten; hopen we verder, dat de oplossing dan een definitieve zal zijn!

(De voornaamste literatuur over dezen strijd is hier opgegeven: 4; 15; 21; 22; 27; 28, p. 16; etc.).

Bij de opsomming der zwerfsteensoorten dienen we intusschen toch een leiddraad voor de ouderdomsbepaling aan te nemen. Ik kies hiervoor SCHMIDT's verdeeling van het oostbaltische bovensiluur (8, p. 41—54), in overeenstemming met de tot hiertoe in het museum gevolgde methode:

G. 1. J ö r d e n s c h e l a a g.
2. B o r e a l i s b a n k.
3. R a i k ü l l s c h e l a a g.
H. E s t o n u s - z o n e.
I. O n d e r s t e O e s e l s c h e l a a g.
K. B o v e n s t e O e s e l s c h e l a a g.
1. N o o r d e l ij k e g e l e z o n e.
2. Z u i d e l ij k e g r ij z e z o n e.

DAMES (22), STOLLEY (30), SIEGERT (32) e. a. hebben de ouderdomsbepalingen hunner erratica gebaseerd op de indeeling van Gotland door LINDSTRÖM; waar ik evenwel een veel grooter toenadering onzer zwerfsteenen tot oostbaltische gesteenten meen te bespeuren, heb ik dit voorbeeld niet gevolgd, te meer wijl, zooals ik reeds gezegd heb, genoemde opvatting, welke hierachter met de door DAMES aangebrachte wijziging is weergegeven, me niet in alle opzichten juist voorkomt.

a. Oudste roode *Arachnophyllum*-lei.
b. *Stricklandinia*-lei.
c. Mergellei en zandsteen.
d. Kalksteen- en öolietbanken met mergels.
e. *Pterygotus*-laag.

f. *Crinoiden*- en *Koralen*-kalken met tusschengelegen *Stromatoporen*-riffen, *Gastropoden*- en *Ascoceras*-kalken, benevens *Megalomus*-banken.

g. Bovenste *Cephalopoden*-kalken.

Het materiaal laat zich nu het best splitsen in 4 groepen: I Zwerfsteenen van den ouderdom G_1—G_3; II... *H*; III... *I*; IV... *K*. De laatste afdeeling zal blijken verreweg de belangrijkste te zijn. Bovendien zijn er dan nog enkele karakteristieke zwerfsteenen, die in het oostbaltische schema geen plaats vinden; deze zullen met andere, wier ouderdom binnen te groote grenzen schommelt om ze bepaald tot een dezer groepen te brengen, aan het slot worden beschreven.

Na deze inleidende beschouwingen kunnen we overgaan tot de beschrijving van de zwerfsteenen der eerstgenoemde groep.

G_1—G_3.

De tot de oudste zone G_1, die der Jördensche laag in Estland behoorende zwerfsteenen met *Leptocoelia Duboisii* de Vern., die uit Duitschland een enkele maal worden vermeld, zijn bij Groningen niet gevonden. De beide jongere zonen G_2 en G_3 zijn echter wel vertegenwoordigd.

29. Borealiskalk.

Deze zeer bekende en karakteristieke zwerfsteensoort bestaat uit kalksteen of dolomiet en bevat gewoonlijk in groote hoeveelheden resten van

Pentamerus borealis Eichw.,

terwijl andere versteeningen volstrekt ontbreken. Naar het gesteente laat mijn materiaal van Groningen zich splitsen in twee variëteiten:

a. Kalksteen, meestal duidelijk kristallijn, doch eenigszins mergelachtig, hetgeen op de verweerde oppervlakte goed waar te nemen is. De ietwat bonte kleur der grondmassa wisselt van grijs tot bruingeel op de versche breuk; verweerd daarentegen heeft deze veelal een vuil-geelachtig-grijze tint. In deze grondmassa komen steeds zeer talrijk de kleppen der genoemde Pentamerensoort voor; ze zijn altijd in kristallijne kalkspaat veranderd en deze is vaak helder wit, waardoor de steeds zeer dikke schalen zich duidelijk op de soms afgeslepen oppervlakte der zwerfsteenen afteekenen. Bovendien verweert de grondmassa gemakkelijker dan deze kalkspaat, waardoor de fossielen en relief te voorschijn komen. Het aantal dezer ver-

steeningen heeft invloed op het uitwendig voorkomen van den zwerfsteen. Hoewel ze steeds talrijk aanwezig zijn, kan toch in sommige stukken de grondmassa ook nog in voldoende hoeveelheden voorkomen om het gesteente een vast karakter te geven. Deze in onverweerden toestand tamelijk harde kalksteenen vormen de meerderheid der vondsten. De afmetingen gaan tot ongeveer 17 c.M. In andere stukken treedt de grondmassa zeer op den achtergrond en bestaat het gesteente bijna uitsluitend uit fragmenten der kleppen dezer brachiopodensoort en vormt daardoor een echte schelpenbreccie. De grondmassa is dan gewoonlijk verweerd tot een min of meer aardachtige gele massa, die ook de oppervlakte der schalen overdekt, waardoor het geheel een gele kleur verkrijgt. In andere gevallen daarentegen is de verweerde grondmassa bijna wit, een enkele maal ook bruin-okergeel. Bij dit uiteenloopend uitwendig voorkomen hebben alle stukken gemeen, dat deze *Pentamerus* vrijwel altijd slechts in enkele kleppen voorkomt, die zelfs meestal nog in meerdere stukken gebroken zijn. 'n Volledig exemplaar heb ik nergens kunnen uitprepareeren, hoewel sommige stukken wel doen zien, dat deelen van beide kleppen in natuurlijke ligging voorkomen. Dit bevestigt dus in hoofdzaak de uitkomsten van Roemer's onderzoek (13, p. 74), hoewel het me twijfelachtig voorkomt, dat zijne meening, volgens welke deze zwerfsteenen uitsluitend ventrale kleppen dezer soort zouden bevatten, juist is. Deze opvatting werd gesteund door de mededeeling van Eichwald, dat ook op de oorspronkelijke vindplaatsen nooit beide kleppen in verbinding waren gevonden. Toch kende Eichwald de kleinere, dorsale klep en beschrijft haar als slechts half zoo lang als de grootere, veel breeder en veel minder gewelfd. Dit kan moeilijk juist zijn, want later heeft Schmidt wel volledige exemplaren gevonden bij Weissenfeld in de buurt van Hapsal in Estland. Onder mijn vergelijkingsmateriaal bevinden zich drie zulke exemplaren van de genoemde vindplaats, door Bonnema verzameld. Deze vertoonen echter een dorsale klep, die slechts weinig kleiner is dan de ventrale, ze is evenwel veel vlakker en dus in verhouding breeder. Daardoor verdwijnt het groote verschil der beide schalen en is er dus geen reden meer voor het onverklaarbare feit, dat in de zwerfsteenen alleen de ventrale klep zou voorkomen. Intusschen moet ter bevestiging hiervan nog de inwendige bouw dier kleine schaal worden onderzocht. Ik heb me daarmee niet beziggehouden.

b. Dolomiet, zeer fijnkorrelig-kristallijn tot bijna dicht, van een lichtgrijze of lichtbruinachtig-gele kleur. Deze dolomietische grondmassa bevat weder zeer talrijk steenkernen van *Pentamerus borealis*

Eichw., welke geheel bedekt zijn met kleine, doch met het bloote oog nog goed waarneembare, sierlijke dolomietrhomboëdertjes.

Van deze, in de literatuur meestal Pentamerenkalk genoemde zwerfsteensoort, zijn hier gevonden:

Kalksteen:	Boteringesingel,	Groningen	2
	Achter 't Sterrebosch,	„	1
	Helpman		1
	't Huis „de Wolf", bij Haren		1
	„Oude Verzameling"		9
Dolomiet:	Boteringesingel, Groningen		2

In 't geheel dus 16 stukken. Uit dit lijstje blijkt, dat dit gesteente reeds vroeg de aandacht heeft getrokken. Daarmede stemt overeen, dat Martin in 1878 reeds een elftal stukken van Groningen heeft vermeld (6, p. 21, *a* en *c*), terwijl nog vroeger Roemer ook reeds zulke zwerfsteenen van hier in handen heeft gehad (1, p. 387, n°. 16; 3, p. 269, n°. 27). Later heeft van Calker ook nog op hun voorkomen in den Hondsrug gewezen (19, p. 357; 25, p. 363).

Wat nu de verdere verspreiding dezer zwerfsteensoort aangaat, verwijs ik naar Roemer's voortreffelijke samenstelling van alles, wat toen daarover bekend was (13, p. 75) en deel hier slechts mede, dat in Duitschland het gesteente op talrijke plaatsen gevonden is, doch nergens in groote hoeveelheden. Zoo in Oost- en Westpruisen overal (20, p. 53), in Posen, Silezië en Brandenburg, bij Sorau in het district Frankfort aan de Oder, in Zuid-Holstein op verschillende plaatsen (18, p. 45). Noordelijker schijnt het niet voor te komen, westelijker daarentegen moeten nog Lüneburg in Hannover en Jever in Oldenburg als vindplaatsen genoemd worden. Later heeft Wahnschaffe nog melding gemaakt van een bij Havelberg gevonden stuk (14) en daaraan verschillende beschouwingen vastgeknoopt over de waarde dezer zwerfsteensoort voor de bepaling van de stroomrichting van het landijs en den ouderdom der diluviale afzettingen, waarin ze wordt gevonden. Ik hoop daarop later terug te komen. Uit Pommeren is de Borealiskalk (nog) niet bekend (31, p. 83); naar het schijnt ook niet uit Mecklenburg. Stolley noemt haar later nog eens weer uit Sleeswijk-Holstein, doch verschilt in zooverre van alle andere mij bekende opgaven, doordat hij de dolomieten talrijker heeft aangetroffen dan de kalksteenen (30, p. 98). Ten slotte zijn deze zwerfsteenen ook niet zeldzaam in de ten Zuiden der Russische Oostzeeprovincies gelegen streken.

Tegenover dit enorme verspreidingsgebied als erratisch gesteente staat een zeer eng begrensd voorkomen der Borealiskalk als vaste rots. In het oostbalticum (8, p. 43) vormt ze Schmidt's zone G_2, de

Borealisbank, die zich in O.-W.-richting door geheel Estland uitstrekt als een naar het Westen toe smaller wordende zone, die ook nog op Dagö voor den dag komt. Het gesteente is kalkig of dolomietisch, juist als de zwerfsteenen en langen tijd heeft men ook slechts enkele kleppen van *Pentamerus borealis* EICHW. daarin aangetroffen. Later heeft SCHMIDT echter ook geheele exemplaren dezer soort gevonden in een mergelige variëteit van het gesteente uit de buurt van Hapsal, zooals hierboven reeds is medegedeeld (27, p. 130).

Van dit oostbaltisch voorkomen heb ik kalksteenen ter vergelijking van Risti, de westelijkste vindplaats dezer zone op het vasteland en dolomiet van Pantifer, in Oost-Estland gelegen. Met die kalksteenen komen onze zwerfsteenen in hoofdzaak goed overeen, al zijn ze daarmee niet te verwisselen. Volkomener nog is de overeenstemming onzer dolomieten met het stuk van Pantifer. Hieruit blijkt voldoende, dat we de herkomst onzer zwerfsteenen in het oostbalticum hebben te zoeken. Daarover zijn trouwens alle schrijvers het volkomen eens. Natuurlijk wil dit niet zeggen, dat deze Groninger stukken van de thans bekende zone moeten afkomstig zijn. Waar de Borealisbank ook nog op Dagö voorkomt, ligt het vermoeden, dat ze zich onder zee nog verder naar het westen uitstrekt of heeft uitgestrekt, voor de hand en het zeer constante petrografische karakter van het gesteente door heel Estland geeft alle reden om aan te nemen, dat ook deze onderzeesche voortzetting als oorsprongsgebied onzer zwerfsteenen in aanmerking komt. Een bepaald punt dezer zone is natuurlijk niet aan te geven.

---

30. Eleganskalk.

Onder dezen naam, slaande op een der belangrijkste leidfossielen dezer zwerfsteensoort, duid ik aan een kristallijnen kalksteen, meestal fijnkorrelig, een enkele maal ook bijna dicht, doch vaker nog tamelijk grofkorrelig. Waterheldere calciet komt dikwijls vrij regelmatig verspreid door het gesteente voor, doch niet in groote hoeveelheden. De kalksteen is niet merkbaar dolomietisch noch mergelachtig, wijl bij de oplossing in salpeterzuur slechts onbeduidende resten achterblijven en deze oplossing niet of slechts even op magnesium reageert. Kleur heldergrijs, soms meer geelachtig-grijs, zelden ook blauwgrijs; verweerd daarentegen wordt het gesteente wit tot geelachtig-wit. De oppervlakte is vaak van goede gletscherkrassen voorzien. Gelaagdheid is slechts zelden en niet zeer duidelijk waar te nemen. Versteeningen komen zeer talrijk voor, doch behooren tot een relatief gering aantal soorten, die hierachter zijn opgegeven:

Phacops elegans SARS en BOECK sp.
Leperditia Hisingeri SCHMIDT.
Strophomena pecten L.
Vincularia nodulosa EICHW.
Vincularia megastoma EICHW.
Encrinurus punctatus WAHLB.
Calymene sp.
Orthoceras sp.
Proetus sp.
Ptilodictya sp.
Beyrichia sp.
Murchisonia sp.

De 5 eerstgenoemde soorten komen in bijna ieder stuk voor. Kopschilden der genoemde *Phacops*-soort zijn zeer algemeen, pygidia komen ook voor, terwijl ook een, door SCHMIDT niet afgebeelde bijna volledige thorax is gevonden. Naar deze karakteristieke species heb ik deze zwerfsteensoort genoemd. Even belangrijk is verder het voorkomen der *Leperditia*-soort, wier kleppen, zoowel rechter als linker, soms in groot aantal in een enkel stuk voorhanden zijn; in het onverweerde gesteente zijn ze helderbruin, verweerd bijna wit. Ook de opgegeven *Strophomena*-soort is zeer menigvuldig, terwijl vooral de beide volgende bryozoënspecies het gesteente soms een eigenaardig karakter verleenen. Bijna in ieder der hiertoe behoorende zwerfsteenen voorkomend, zijn ze in het onverweerde gesteente zeer moeilijk waar te nemen; op de breukvlakken liggen ze vaak in groote hoeveelheden bijeen, gespleten volgens de bladerige middellaag, als sierlijke witte veertjes. Beter echter is de structuur dezer versteening waar te nemen op de verweerde oppervlakte der zwerfsteenen. De verder genoemde fossielen komen slechts een enkele maal voor en dragen niet in belangrijke mate bij tot de diagnose van het gesteente.

Behalve deze versteeningen komen echter in vele stukken nog zeer talrijk brachiopodenresten voor, die wèl karakteristiek zijn, hoewel ik ze niet voldoende heb kunnen bepalen. Enkele *Rhynchonella*- en *Orthis*-soorten zijn daaronder zeker vertegenwoordigd. Eén stuk bevat ook kleine, witte, ronde en hoekige crinoidenstelen. Interessant is verder het aanwezig zijn van *graptolieten*-resten; deze zijn echter te onduidelijk bewaard om ze specifiek te bepalen.

Van deze aldus petrografisch en palaeontologisch gekarakteriseerde zwerfsteensoort bevinden zich onder mijn materiaal 33 stukken van de volgende vindplaatsen:

Noorderbegraafplaats,	Groningen	2
Boteringesingel,	„	9

Noorderbinnensingel,	Groningen	1
Nieuwe Boteringestraat,	„	1
Tusschen Parklaan en Heerebrug,	„	1
Nieuwe Veelading,	„	3
Achter 't Sterrebosch,	„	1
Schietbaan,	„	1
Café „de Passage",	Helpman	2
Hilghestede,	„	4
	„	1
Tusschen Helpman en	Haren	2
Villa „Edzes" bij	„	1
	„	1
	Groningen	1
„Oude Verzameling"		2

Om den ouderdom dezer bij Groningen dus niet zeldzame zwerfsteensoort te bepalen, is hierachter zoo volledig mogelijk meegedeeld, hetgeen over het voorkomen der kenmerkende soorten bekend is.

Phacops elegans SARS en BOECK sp.

SCHMIDT, 8, p. 72, T. I, f. 1; T. X, f. 10—12; T. XI, f. 17,

wordt door SCHMIDT opgegeven uit de Raiküllsche laag en de Estonuszone in Estland. In de oudste dezer beide lagen, G_3, is hij het eerst gevonden bij Wahhoküll in het midden van Oost-Estland, samen met *Strophomena pecten* L. en *Diplograpsus estonus* SCHMIDT; de vindplaats der H-zone ligt vrijwel vlak ten Z. daarvan bij Törwe in de buurt van Talkhof, aan de grens van Livland. Volledige exemplaren zijn echter niet gevonden en de hier aanwezige thorax is vandaar niet bekend.

Vrij zeker identisch met deze soort is *P. quadrilineata* ANG. LINDSTRÖM, 12, p. 43; 17, p. 2; die door dezen beschreven is uit de oudste lagen van het bovensiluur, *a* en *b* bij Wisby. SCHMIDT spreekt trouwens ook nog van Farö en Lau aldaar, plaatsen, die tot zijn middelste en jongste zone op Gotland zouden behooren (8, p. 74); deze aan LINDSTRÖM ontleende opgave eischt bevestiging, naar het me voorkomt. In Zweden is dit fossiel verder nog aangetroffen in Dalarne (17, p. 27) en wanneer *P. elliptifrons* ESMARCK ook hiertoe moet gerekend worden, (wat ik niet met zekerheid zou durven zeggen), eveneens in Jemtland (29, p. 269). Het niveau aldaar stemt wel tot eene conclusie in bevestigenden zin. Uit Schonen is deze versteening niet bekend. Wel is ze daarentegen samen met *Leper-*

ditia Hisingeri SCHMIDT gevonden op Malmö in de baai van Christiania, naar het schijnt in een overeenkomstig niveau (8, p. 74).

In de Duitsche zwerfsteenliteratuur is deze soort niet bekend. Wel maakt WIGAND melding van *Phacops Stokesi* MILNE EDWARDS, het Engelsche fossiel, dat het meest met onze soort overeenkomt (16, p. 40). De afbeeldingen dezer bij Rostock in Phacitenzandsteen gevonden versteening bewijzen echter, dat die soort zeker niet met de onze overeenstemt. Verder komt in aanmerking *Phacops prussica* POMPECKJ, die echter ook niet goed met onze exemplaren overeenstemt; het gesteente, waarin deze soort in Oostpruisen voorkomt, „krystalliner, gelblich-grauer obersilurischer Kalk" zou niet daartegen pleiten (23, p. 19). ROEMER noemt onze soort niet.

Leperditia Hisingeri SCHMIDT.

SCHMIDT, 10, p. 14—16, T. I, f. 5—7.

identisch met *Leperditia Schmidtii* KOLMODIN, is lang bekend uit de buurt van Wisby, waar ze in de ten N. daarvan gelegen *Stricklandinia*-mergel veel voorkomt; vooral bij Snäckgärdet heb ik mooie losse exemplaren gevonden. Toch komt ze ook ten Z. van Wisby voor in LINDSTRÖM'S étage c_1; volgens KOLMODIN ook nog in de mergel van Westergarn (c_2) en Capellshamn (7, p. 133). In Estland behoort deze versteening tot de zonen G_1 en G_2 en is daar op talrijke plaatsen, ook op Dagö, gevonden. Onze exemplaren zijn gemiddeld veel kleiner dan die van Gotland, doch stemmen overigens in de verhouding der afmetingen goed met de beschrijving van den echten vorm overeen. Dat deze soort ook bij Christiania is aangetroffen, is zooeven reeds vermeld. LINDSTRÖM noemt haar verder ook nog uit Schonen (17, p. 25), ik heb niet kunnen vinden, waarop deze opgave berust en heb redenen de juistheid daarvan te betwijfelen.

Uit Duitsche zwerfsteenen wordt ze genoemd door KIESOW van Spengawsken in Westpruisen en wel uit een gesteente (niet met het onze overeenkomende), dat merkwaardigerwijze ook *Leperditia baltica* HIS. bevat (11, p. 274). CHMIELEWSKI daarentegen heeft de echte soort in Oostpruisen en Kowno niet aangetroffen (34). Verder vermeldt KRAUSE haar uit Neubrandenburg (24, p. 7) en STOLLEY uit een heldergelen, crypto-öolietischen kalksteen van Sleeswijk-Holstein (30, p. 109).

Strophomena pecten L.

is een in de Jördensche en Raiküllsche laag in Estland algemeen voorkomend fossiel; op Gotland komt het dikwijls bij Wisby voor en

onze exemplaren stemmen nog het best met dat voorkomen overeen. LINDSTRÖM noemt het echter uit c-h (17, p. 15); in verband daarmede zou het me niet verwonderen, indien van deze soort meerdere variëteiten zouden zijn te onderscheiden. WIMAN noemt haar ook nog van Jemtland uit de kwartsiet met *Phacops elliptifrons* ESM. (29, p. 270).

Uit zwerfsteenen heeft GAGEL ze beschreven uit Beyrichienkalk (20, p. 47) van Oost- en Westpruisen; verschillende schrijvers noemen haar nog uit gesteenten van uiteenloopenden ouderdom, hetgeen me in de opvatting versterkt om op deze species geene belangrijke conclusies te bouwen.

Vincularia nodulosa EICHW. en *V. megastoma* EICHW.

EICHWALD, 5, T. XXIV, f. 8 en 9,

zijn zeer karakteristiek voor de Raiküllsche laag in Estland en worden daar overal gevonden, hoewel ze ook nog in de Estonus-zone voorkomen (8, p. 43).

Encrinurus punctatus WAHLB.

komt slechts in een enkel stuk voor en is een in alle bovensilurische gebieden door alle zonen heen voorkomend fossiel, zoodat deze soort voor de ouderdomsbepaling geene waarde heeft.

Vatten we deze uitkomsten samen:

	Estland.	Gotland.
Phacops elegans SARS en BOECK.	G_3 — H	a — b.
Leperditia Hisingeri SCHMIDT.	G_1 , G_3	b — c.
Strophomena pecten L.	G_1 , G_3	c — h.
Vincularia nodulosa EICHW.	G_3—H	
Vincularia megastoma EICHW.	G_3—H	

dan blijkt hieruit duidelijk, dat deze zwerfsteenen resten zijn van een aequivalent der Raiküllsche zone G_3 in Estland. Voor Gotland is, als men wil, de parallel met LINDSTRÖM's zone *b* het waarschijnlijkst.

Dit resultaat is ook daarom interessant, wijl zwerfsteenen van dezen ouderdom, voor zoover ik weet, in de literatuur niet bekend zijn. In de Groninger verzameling daarentegen waren reeds langeren tijd sommige stukken tot deze zone gebracht. Slechts eenmaal wordt door NOETLING melding gemaakt van een hiertoe behoorende vondst,

die echter geene determineerbare fossielen bevatte en slechts op grond van de groote overeenkomst met een stuk kalksteen van Raiküll, onder voorbehoud, tot deze zone wordt gerekend (9, p. 291). Roemer twijfelt daaraan (13, p. 77).

Wat nu de herkomst dezer zwerfsteensoort aangaat, valt allereerst op te merken, dat van de plaatsen, waar slechts een of enkele der hiervoor karakteristieke fossielen voorkomen, d. z. Noorwegen, (Schonen), Dalarne en Jemtland, er natuurlijk geen in aanmerking kan komen. Ook de petrografische geaardheid dier afzettingen sluit deze onderstelling volkomen uit. Op Gotland daarentegen zijn deze fossielen, op de beide bryozoënspecies na, wel thuis. Intusschen vertoont het daar voorkomend gesteente (steeds mergel of mergellei) petrografisch niet de minste overeenkomst met onzen kalksteen. Van Gotland zijn deze zwerfsteenen dan ook beslist niet af te leiden.

Blijft alleen over Estland. De Raiküllsche zone, G_2, (8, p. 43) strekt zich daar uit van Laisholm in Livland en Wahhoküll in O.-Estland naar het westen tot op Dagö; in het oosten is de zone breeder en neemt naar het westen af. Ze bestaat bijna altijd uit twee stelsels, die nu eens kalkig, dan weer dolomietisch zijn. Op de even aangehaalde plaats wordt het gesteente petrografisch niet nader door Schmidt beschreven; wel spreekt hij later nog eens (33, p. 308) van een „dichten, festen, etwas kieselhaltigen hellgelben Kalkstein, der demjenigen unsrer Raiküllschen Schicht am meisten gleicht". Bij gebrek aan vergelijkingsmateriaal durf ik uit deze opgaven niet tot eene groote overeenkomst met onzen kalksteen besluiten. Opvallend is verder, dat Schmidt de Raiküllsche laag betrekkelijk arm aan petrefacten noemt, op koralen na. Nu is onze zwerfsteensoort juist tamelijk rijk aan versteeningen, waaronder koralen geheel ontbreken. In tegenovergestelden zin evenwel pleit het in beide voorkomen van graptolieten, die wel kort beschreven zijn als *Diplograptus estonus* Schm. (2, p. 226), doch nog niet afgebeeld. Misschien komt in onze stukken dezelfde soort voor.

Op grond van de zooeven aangehaalde verschillen acht ik het evenwel weinig waarschijnlijk, dat de Raiküllsche laag in Estland zelf als oorsprongsgebied in aanmerking komt. Niet onmogelijk is het, dat de onderzeesche voortzetting dezer zone uit een meer met onze zwerfsteenen overeenkomend gesteente bestaat. Voorshands is deze vraag niet verder op te lossen, hoewel vergelijkingsmateriaal, vooral van G_2 op Dagö, goede diensten kan bewijzen.

LITERATUUR.

1. ROEMER, F. — »*Ueber holländische Diluvialgeschiebe*".
Neues Jahrbuch für Mineralogie, etc., 1857, p. 385—592.

2. SCHMIDT, F. — »*Untersuchungen über die Silur-Formation von Ehstland, Nord-Livland und Oesel*".
Sep.-Abdruck a. d. Archiv f. d. Naturkunde Liv-, Ehst-und Kurlands, le Ser., Bd. II, Lief. 1, p. 1—248. Dorpat, 1858.

3. ROEMER, F. — »*Versteinerungen der silurischen Diluvialgeschiebe von Groningen in Holland*".
Neues Jahrbuch, etc., 1858, p. 257—272.

4. SCHMIDT, F. — »*Beitrag zur Geologie der Insel Gotland, nebst einigen Bemerkungen ueber die untersilurische Formation des Festlandes von Schweden und die Heimath der norddeutschen silurischen Geschiebe*".
Archiv f. d. Naturk. Liv-, Ehst- und Kurlands, Ie Ser., Bd. II, Lief. 2, no. 6, p. 403—464; 1859.

5. EICHWALD, E. D' — »*Lethaea rossica ou Palaeontologie de la Russie*" Atlas. Ancienne Période.
Stuttgart, 1859.

6. MARTIN, K. — »*Niederländische und nordwestdeutsche Sedimentärgeschiebe, ihre Uebereinstimmung, gemeinschaftliche Herkunft und Petrefacten*".
Leiden, 1878.

7. KOLMODIN, L. — »*Ostracoda Silurica Gotlandiae*".
Öfvers. af Kongl. Svensk. Vet.-Akad. Förhandl., 1879, no. 9, p. 133—139 Stockholm, 1880.

8. SCHMIDT, F. — »*Revision der ostbaltischen silurischen Trilobiten, nebst geognostischer Uebersicht des ostbaltischen Silurgebiets*". Abtheilung I.
Mém. de l'Acad. Imp. d. Sc. de St. Pétersbourg, 7e Sér., T. XXX, no. 1; 1881.

9. NOETLING, F. — »*Die Cambrischen und Silurischen Geschiebe der Provinzen Ost-und Westpreussen*".
Jahrbuch d. k. pr. geol. Landesanstalt etc. für 1882, p. 261—324 ; Berlin, 1883

10. SCHMIDT, F. — »*Miscellanea Silurica III.*
1. *Nachtrag zur Monographie der russischen silurischen Leperditien.*
2. *Die Crustaceenfauna der Eurypterenschichten von Rootziküll auf Oesel*".
Mém. de l'Ac. Imp. d. Sc. de St. Pétersbourg, 7e Sér., T. XXXI, no. 5 ; 1883.

11. KIESOW, J. — »*Ueber silurische und devonische Geschiebe Westpreussens*".
Schriften d. naturf. Ges. in Danzig, N. F., VI, 1, p. 205—300; 1884.

12. LINDSTRÖM, G. — »*Förteckning på Gotlands Siluriska Crustacéer*".
fvers. af Kongl. Vet.-Akad. Förhandl., 1885, no. 6. p. 37—100.

13. ROEMER, F. — »*Lethaea erratica oder Aufzählung und Beschreibung der in der norddeutschen Ebene vorkommenden Diluvialgeschiebe nordischer Sedimentärgesteine*".
Palaeont. Abhandl., herausg. v. W. Dames und E. Kayser, II, 5, 1885.

14. WAHNSCHAFFE, F. — »*Bemerkungen zu dem Funde eines Geschiebes mit Pentamerus borealis bei Havelberg*".
Jahrbuch d. k. pr. geol. Landesanstalt etc. f. 1887, p. 140—149; Berlin, 1888.
15. LINDSTRÖM, G. — »*Ueber die Schichtenfolge des Silur auf der Insel Gotland*".
Neues Jahrbuch, 1888, I, p. 147—164.
16. WIGAND, G. — »*Ueber die Trilobiten der silurischen Geschiebe in Mecklenburg*". *I*.
Inaug.-Dissert., Rostock; Berlin, 1888
17. LINDSTRÖM, G. — »*List of the fossil faunas of Sweden. II. Upper Silurian*". Stockholm, 1888.
18. ZEISE, O. — »*Beitrag zur Kenntniss der Ausbreitung, sowie besonders der Bewegungsrichtungen des nordeuropäischen Inlandeises in diluvialer Zeit*".
Inaug.-Dissert., Königsberg, 1889.
19. VAN CALKER, F. J. P. — »*Die zerquetschten Geschiebe und die nähere Bestimmung der Groninger Moränen-Ablagerung*".
Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges., XLI, p. 343—358, 1889.
20. GAGEL, C. — »*Die Brachiopoden der cambrischen und silurischen Geschiebe im Diluvium der Provinzen Ost- und Westpreussen*".
Beitr. z. Naturk. Preussens, herausg. v. d. phys.-oekon. Ges. zu Königsberg, 6; Königsberg, 1890.
21. SCHMIDT, F. — »*Bemerkungen über die Schichtenfolge des Silur auf Gotland*".
Neues Jahrbuch, 1890, II, p. 249—266.
22. DAMES, W. — »*Ueber die Schichtenfolge der Silurbildungen Gotlands und ihre Beziehungen zu obersilurischen Geschieben Norddeutschlands*".
Sitz.-Ber. d. k. pr. Akad. d. Wiss. zu Berlin, 30 Oct. 1890, Bd. XLII, p. 1111—1129.
23. POMPECKJ, J. F. — »*Die Trilobitenfauna der ost- und westpreussischen Diluvialgeschiebe*".
Beitr. zur Naturk. Preussens, herausg. v. d. phys.-oekon. Ges. zu Königsberg, 7; Königsberg, 1890.
24. KRAUSE, A. — »*Die Ostrakoden der silurischen Diluvialgeschiebe*".
Wiss. Beilage z. Programm der Luisenstädtischen Oberrealschule zu Berlin; Ostern, 1891.
25. VAN CALKER, F. J. P. — »*De studie der erratica*".
Hand. v. h. 3e Natuur- en Geneesk. Congres te Utrecht, p. 360—370; 1891.
26. STEUSLOFF, A. — »*Sedimentärgeschiebe von Neubrandenburg*", p. 166?
Archiv d. Ver. d. Fr. d. Naturgesch. in Mecklenburg, Bd. XLV, p. 161—179; 1891.
27. SCHMIDT, F. — »*Einige Bemerkungen über das baltische Obersilur in Veranlassung der Arbeit des Prof. W. Dames über die Schichtenfolge der Silurbildungen Gotlands*".
Bull. de l'Ac. Imp. d. Sc. de St. Pétersbourg, N. S. II (XXXIV), 1892, p. 381—400; ook: Mél. géol. et paléont., tirés du Bull. etc., T. I, p. 119—138.

28. BATHER, F. A. — »*The Crinoidea of Gotland*". I.
Kongl. Svenska Vet.-Ak. Handl., XXV, no. 2, 1893.

29. WIMAN, C. — »*Ueber die Silurformation in Jemtland*".
Bull. of the geol. Inst. of the Univ. of Upsala f. 1893, I, p. 256—276; Upsala, 1894.

30. STOLLEY, E. — »*Die cambrischen und silurischen Geschiebe Schleswig-Holsteins und ihre Brachiopodenfauna*". I. Geologischer Theil.
Archiv f. Anthrop. u. Geol. Schleswig-Holsteins u. d. benachb. Gebiete, I, 1, p. 35—136; 1895.

31. COHEN, E. en DEECKE, W. — »*Ueber Geschiebe aus Neu-Vorpommern und Rügen*". Erste Fortsetzung.
Sep.-Abdr. a. d. Mitth. d. naturw. Ver. f. Neuvorpommern und Rügen, Jg. XXVIII, 1896.

32. SIEGERT, L. — »*Die versteinerungsführenden Sedimentgeschiebe im Glacialdiluvium des nordwestlichen Sachsens*".
Zeitschr. f. Naturwiss., Bd. 71, p. 37—138; 1898.

33. SCHMIDT, F. — »*Ueber eine neue grosze Leperditia aus lithauischen Geschieben*".
Verhandl. d. k. russ. Min. Ges. zu St. Petersburg, 2e Ser., Bd. XXXVIII, Lief. 1, VI, p, 307—311; 1900.

34. CHMIELEWSKI, C. — »*Die Leperditien der obersilurischen Geschiebe des Gouvernement Kowno und der Provinzen Ost- und Westpreussen*".
Schrift. d. phys.-oekon. Ges. zu Königsberg, Jg. 41, 1900, p. 1—38.

35. HOLMSTRÖM, L. — »*Otto Torell*". Minnesteckning.
Geol. Fören. i Stockholm Förhandl., XXIII, H. 5; 1901. (Separat-Abdruck).

36. JONKER, H. G. — »*Bijdragen tot de kennis der sedimentaire zwerfsteenen in Nederland.*
I. De Hondsrug in de provincie Groningen.
1. Inleiding. Cambrische en ondersilurische zwerfsteenen".
Acad. Proefschrift, Groningen, 1904.

GRONINGEN, Min.-Geol. Instituut, 31 December 1904.

Natuurkunde. — De Heer H. A. LORENTZ biedt eene mededeeling aan over: „*De beweging der electronen in de metalen*". II.

§ 11. In aansluiting aan het in de laatste § besprokene kan gemakkelijk een uitdrukking voor de intensiteit i van den stroom in een *gesloten* thermo-electrische keten worden opgesteld. Om daartoe te geraken, stellen wij ons voor dat de uiteinden P en Q, die, zooals wij ondersteld en, uit hetzelfde metaal bestaan en dezelfde temperatuur hebben, met elkaar in aanraking worden gebracht; verder bedenken wij dat dan de potentialen φ_P en φ_Q gelijk worden en de electronenstroom ν niet 0 is. Integendeel heeft men, wanneer

Σ de normale doorsnede is, die zooals reeds werd opgemerkt, langzaam van punt tot punt kan veranderen,

$$i = e\,\nu\Sigma \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (36)$$

Dit inachtnemende vindt men uit (21) en (30), als men ook van (23) gebruik maakt,

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\frac{1}{e}\frac{dV}{dx} - \frac{m}{e}\frac{d}{dx}\left(\frac{1}{h}\right) - \frac{m}{2eh}\frac{d\log A}{dx} - \frac{1}{\sigma\Sigma}\,i.$$

Integreert men dit langs de geheele keten, van P tot Q, dan verkrijgt men, daar i overal dezelfde waarde heeft, terwijl

$$\varphi_P = \varphi_Q, \quad V_P = V_Q \quad \text{en} \quad h_P = h_Q$$

is,

$$-\frac{m}{2e}\int_P^Q \frac{1}{h}\frac{d\log A}{dx}\,dx - i\int\frac{dx}{\sigma\Sigma} = 0,$$

of, wanneer men den eersten term partieel integreert, de formule (34) in aanmerking neemt, en

$$\int\frac{dx}{\sigma\Sigma} = R$$

stelt,

$$F = i\,R, \quad i = \frac{F}{R},$$

een uitkomst die te verwachten was, daar klaarblijkelijk R den weerstand van de keten voorstelt, aangezien σ het geleidingsvermogen is.

§ 12. Wij zullen nu de warmteontwikkelingen in een keten, waarin een electrische stroom i bestaat, berekenen. Wij stellen ons voor dat elk element der keten door een warmtereservoir op constante temperatuur wordt gehouden; de "ontwikkelde" warmte is dan de hoeveelheid warmte die aan dat reservoir wordt afgestaan. Om deze voor het deel van de keten tusschen de doorsneden, wier plaats door x en $x + dx$ wordt aangegeven, te bepalen, verstaan wij onder $w\,dt$ den arbeid gedurende den tijd dt verricht door de krachten die op de electronen in dat element werken. Verder bedenken wij dat per tijdseenheid een hoeveelheid warmte $W\Sigma$ door een doorsnede gaat en dat dus het beschouwde element door de doorsnede $(x + dx)$

$$\frac{d}{dx}(W\,\Sigma)\,dx$$

meer warmte verliest, dan er door de doorsnede (x) naar binnen gevoerd wordt. Daaruit volgt voor de gezochte warmte-ontwikkeling

$$q = w - \frac{d}{dx}(W\,\Sigma)\,dx \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (37)$$

Om nu vooreerst w te bepalen, merken wij op dat in den tijd dt de arbeid der op één electron werkende kracht bedraagt

$$m X \xi \, dt.$$

Beschouwen wij verder de groep electronen, waarvan de snelheidspunten in het element $d\lambda$ van het snelheidsdiagram liggen, en waarvan het aantal binnen het element Σdx volgens (1)

$$f(\xi, \eta, \zeta) \, \Sigma \, dx \, d\lambda$$

bedraagt, dan vinden wij voor den gezamenlijken arbeid van alle krachten die op de deeltjes dezer groep werken,

$$m X \Sigma \, dx \, dt \, . \, \xi f(\xi, \eta, \zeta) \, d\lambda \, .$$

Hieruit volgt voor den totalen arbeid van de op alle electronen in het element werkende krachten, wanneer men de vergelijking (4) gebruikt

$$m X v \, \Sigma \, dx \, dt \, ,$$

zoodat, met het oog op (36),

$$w = \frac{miX}{e} \, dx$$

wordt.

Wij substitueeren hierin de waarde van X die uit (21) volgt, wanneer men daarin

$$v = \frac{i}{e\Sigma}$$

stelt, en tevens van (23) gebruik maakt. Die waarde is

$$X = \frac{1}{2h} \frac{d \log A}{dx} + \frac{d}{dx}\left(\frac{1}{h}\right) + \frac{e i}{m\sigma\Sigma} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (38)$$

en men kan nu schrijven

$$w = w_1 + w_2 \, ,$$

waarin

$$w_1 = \frac{mi}{e}\left[\frac{1}{2h} \frac{d \log A}{dx} + \frac{d}{dx}\left(\frac{1}{h}\right)\right] dx \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (39)$$

en

$$w_2 = \frac{i^2}{\sigma\Sigma} \, dx$$

is.

Ook in de uitdrukking (22) zullen wij de waarde (38), of, wat eenvoudiger is, de waarde van

$$2 \, h \, A \, X - \frac{dA}{dx} \, ,$$

die uit (21) volgt, invoeren. Wij vinden dan

$$W = W_1 + W_2 \, ,$$

als

$$W_1 = \frac{2\pi m l A}{3h^4} \frac{dh}{dx} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (40)$$

en

$$W_2 = \frac{m}{h} v = \frac{mi}{e \Sigma h} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (41)$$

is.

§ 13. De uitdrukking (37) voor de warmteontwikkeling in het beschouwde element van den geleider kan nu in *drie* deelen worden gesplitst.

Het eerste daarvan

$$w_2 = \frac{i^2}{\sigma \Sigma} dx$$

is de warmteontwikkeling die aan de wet van JOULE beantwoordt; inderdaad is $\frac{dx}{\sigma \Sigma}$ de weerstand van het element tusschen de doorsneden (x) en $(x + dx)$.

Het tweede deel der warmteontwikkeling is

$$- \frac{d}{dx} (W_1 \Sigma) \, dx.$$

Daar dit blijkens (40) geheel onafhankelijk van i is, stelt het de warmte voor, die door geleiding in het element gebracht wordt, wat men dan ook gemakkelijk door vergelijking met het in § 9 gezegde kan bevestigen.

Er blijft nu nog ter beschouwing over de warmteontwikkeling

$$q' = w_1 - \frac{d}{dx} (W_2 \Sigma) \, dx,$$

of, wanneer men (39) en (41) in aanmerking neemt.

$$q' = \frac{m \, i}{2 \, e \, h} \frac{d \log A}{dx} dx$$

Deze uitdrukking, die evenredig met de stroomsterkte i is, en van teeken verandert als de stroom omkeert, zal ons tot formules voor het PELTIER-effect en het THOMSON-effect leiden. Per eenheid van stroomsterkte bedraagt zij

$$q'_{i=1} = \frac{m}{2eh} \frac{d \log A}{dx} dx \quad \ldots \ldots \quad (42)$$

a. Onderstellen wij vooreerst dat wij tusschen twee doorsneden een geleidelijken overgang van het metaal I in het metaal II hebben. Nemen wij aan dat in dit deel van de keten de temperatuur en dus h overal hetzelfde is, en dat x gerekend wordt van het metaal I

naar II, dan vinden wij door integratie van (42) voor de warmte-ontwikkeling aan de „contactplaats", wanneer een stroom van de eenheid van sterkte van I naar II gaat,

$$\frac{m}{2eh}\log\left(\frac{A_{II}}{A_I}\right)=\frac{2\alpha T}{3e}\log\left(\frac{A_{II}}{A_I}\right).$$

Hieruit volgt, wanneer wij het PELTIER-effect karakteriseeren door de *warmte-absorptie* $\Pi_{I,II}$ die in dit geval plaats heeft,

$$\Pi_{I,II}=\frac{2\alpha T}{3e}\log\left(\frac{A_I}{A_{II}}\right)=\frac{2\alpha T}{3e}\log\left(\frac{N_I}{N_{II}}\right)\quad . \quad . \quad . \quad (43)$$

b. In de tweede plaats passen wij (42) toe op een homogeen metaal. Daarin is $\log A$ een functie van de temperatuur T, en wij kunnen, op (14) lettende, ook schrijven

$$q'_{i=1}=\frac{2\alpha T}{3e}\frac{d\log A}{dT}\,dT,$$

als dT de verandering der temperatuur voorstelt, die aan de toename dx beantwoordt.

Daar deze uitdrukking aangeeft hoeveel warmte er ontwikkeld wordt tusschen twee doorsneden die op de temperaturen T en $T+dT$ worden gehouden, wanneer een stroom van de eenheid van sterkte loopt van de doorsnede met de eerste naar die met de laatste temperatuur, stelt

$$\mu=-\frac{2\alpha T}{3e}\frac{d\log A}{dT}\quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (44)$$

voor wat KELVIN de „soortelijke warmte" der electriciteit genoemd heeft (THOMSON-effect).

§ 14. Het verdient vooral de aandacht dat de hier gevonden uitkomsten in overeenstemming zijn met de welbekende thermodynamische theorie der thermo-electrische stroomen. Die theorie leidt nl. tot de betrekkingen

$$\mu_{II}-\mu_I=T\frac{d}{dT}\left(\frac{\Pi_{I,II}}{T}\right)\quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (45)$$

en

$$F=-\int_{T'}^{T''}\frac{\Pi_{I,II}}{T}\,dT,\quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (46)$$

in welke μ_I en μ_{II} op de zooeven aangegeven wijze het THOMSON-effect bij de temperatuur T in de metalen I en II voorstellen, terwijl F de electromotorische kracht in een uit die metalen samengestelde keten is, waarvan de contactplaatsen op de temperaturen

T' en T'' worden gehouden, onder dien verstande dat die kracht positief wordt genoemd, wanneer zij een stroom tracht te doen ontstaan, die in de eerste contactplaats van I naar II loopt. F is dus juist wat wij in § 10 berekend hebben.

Men ziet gemakkelijk dat de waarden (44), (43) en (35) werkelijk aan (45) en (46) voldoen.

Trouwens, men kan rechtstreeks uit (42) afleiden dat onze uitkomsten met die der thermodynamische theorie overeenstemmen. In deze leidt nl. de *eerste* hoofdwet tot de betrekking

$$\Sigma\, q'_{i=1} = -F$$

en de *tweede* tot

$$\Sigma \frac{q'_{i=1}}{T} = 0,$$

in welke formules de sommen betrekking hebben op alle elementen der in § 11 beschouwde gesloten keten. Deze vergelijkingen gaan nu wegens (42) over in

$$F = -\frac{m}{2e}\int_P^Q \frac{1}{h}\frac{d \log A}{dx}\, dx$$

en

$$\int_P^Q \frac{1}{hT}\frac{d \log A}{dx}\, dx = 0.$$

De eerste vergelijking stemt overeen met (34) en dat de tweede uitkomt blijkt hieruit dat hT overal dezelfde waarde heeft.

Het verdient nog te worden opgemerkt dat in de formule (35) het bestaan eener *thermo-electrische reeks* en de bekende daarop betrekking hebbende wet ligt opgesloten. Dit volgt onmiddellijk hieruit, dat men (35) als het verschil van twee integralen kan voorstellen, waarvan, als de temperaturen der contactplaatsen gekozen zijn, de eene door den aard van het eerste en de andere door dien van het tweede metaal bepaald is. Duiden wij nu een derde metaal door III aan, en schrijven wij $F_{I,\,II}$, $F_{II,\,III}$, $F_{III,\,I}$ voor de electromotorische krachten, werkende in ketens, uit de door de indices aangegeven metalen samengesteld, en in welke de contactplaatsen telkens de temperaturen T' en T'' hebben, waarbij wij als positieve richting die kiezen, welke door de contactplaats met de temperatuur T' van het in de eerste plaats aangewezen metaal naar het andere leidt, dan vinden wij gemakkelijk dat

$$F_{I,\,II} + F_{II,\,III} + F_{III,\,I} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (47)$$

is.

Strikt genomen behoefde dit niet meer bewezen te worden, daar het uit de thermodynamische theorie volgt en onze uitkomsten met deze overeenstemmen.

§ 15. Bij al het voorgaande werd ondersteld dat de metalen slechts *één* soort van vrije electronen bevatten. Inderdaad brengt het uit vele waarnemingen op ander gebied getrokken besluit dat de negatieve electronen veel bewegelijker zijn dan de positieve, er ons toe te beproeven hoe ver men met een theorie die alleen *negatieve* vrije electronen aanneemt, kan komen.

Wat dit punt betreft, verdient vooreerst de absolute grootte der electromotorische kracht F onze aandacht. Wanneer wij onderstellen dat T' en T'' één graad verschillen en van de veranderlijkheid van N_I en N_{II} in zulk een klein temperatuurinterval afzien, mag men voor (35) schrijven

$$F_{1^\circ} = \frac{2\,a}{3\,e} \log \frac{N_{II}}{N_I},$$

$$\log \frac{N_{II}}{N_I} = \frac{3\,e}{2\,a} \cdot F_{1^\circ}.$$

De waarde van den eersten factor in het tweede lid kunnen wij aan het in § 9 uit het electrochemisch aequivalent van waterstof afgeleide ontleenen [1]). Daar voor $T = 291$,

$$\frac{aT}{e} = 38 \times 10^6$$

is, heeft men

$$\log \frac{N_{II}}{N_I} = 0{,}00011\, F_{1^\circ}.$$

Nu is voor twee metalen die thermo-electrisch zoo ver van elkaar af staan als bismuth en antimonium, F_{1° ongeveer 12000, waaruit men vindt

$$\log \frac{N_{II}}{N_I} = 1{,}32 \quad ; \quad \frac{N_{II}}{N_I} = 3{,}7$$

---

[1]) Tot mijn leedwezen is in de opgaven van die § een fout ingeslopen, die echter op de daar besproken overeenstemming geen invloed heeft. De waarde van $3p$ en de uit de metingen van JAEGER en DIESSELHORST afgeleide waarde van $\frac{\alpha T}{e}$ moeten n.l. zijn

$$3\,p = 38 \times 10^6$$

en

$$\frac{aT}{e} = 47 \times 10^6.$$

De lezer zal ook hebben opgemerkt dat de eerste dezer vergelijkingen na den tweeden regel van p. 505 moet staan.

terwijl voor dichter bij elkaar staande metalen N_{II} minder van N_I moet verschillen. Het komt mij voor dat dergelijke waarden voor de verhouding tusschen de aantallen vrije electronen in verschillende metalen zeer goed kunnen worden aangenomen. [1])

Men kan nu, als men maar geschikte onderstellingen omtrent het aantal vrije electronen in de metalen maakt, al de waarnemingen over de electromotorische krachten der thermostroomen verklaren; zelfs kan men daarbij voor één „standaardmetaal" het getal N nog als een willekeurige temperatuurfunctie aannemen. Immers, men kan dan voor *elk ander* metaal N zoo als functie der temperatuur kiezen, dat de door (35) bepaalde electromotorische kracht F voor een combinatie van dit metaal met het standaardmetaal voor alle waarden van T' en T'' met de waargenomen electromotorische kracht overeenstemt, en wel hoe deze laatste ook van de temperaturen moge afhangen. Door de bedoelde onderstellingen omtrent het aantal vrije electronen zou men dan tevens van de electromotorische krachten van willekeurige combinaties rekenschap kunnen geven, daar deze krachtens de in (47) uitgedrukte wet uit de electromotorische krachten van combinaties waarin het standaardmetaal voorkomt, kunnen worden afgeleid.

Eindelijk zou men ook de waarnemingen over het PELTIER- en het THOMSON-effect kunnen verklaren. Dit blijkt hieruit dat het bedrag dezer verschijnselen ook volgens de hier ontwikkelde theorie op de door de thermodynamische theorie vereischte en door de waarnemingen bevestigde wijze met de grootte der electromotorische krachten samenhangt.

De waarneming van het THOMSON-effect in het standaardmetaal zou dan kunnen dienen om voor dit metaal N nader als functie der temperatuur te bepalen.

De eenige moeilijkheid waarop men bij dit alles kon stuiten, zou deze zijn dat de onderstellingen die men omtrent N bij verschil-

---

[1]) Schrijft men n voor de gemiddelde waarde van het onbenoemde getal $log\,\frac{N_{II}}{N_I}$ tusschen de temperaturen T' en T'', dan kan men de formule (35) brengen in den vorm

$$Fe = \frac{2}{3}\,n\,a\,(T'' - T').$$

Dit kan als volgt in woorden worden uitgedrukt: De arbeid dien de electromotorische kracht verricht wanneer één electron de geheele keten rondloopt, is gelijk aan de toename der gemiddelde kinetische energie van een gasmolekuul bij temperatuurverhooging van T' tot T'', vermenigvuldigd met $\frac{2}{3}\,n$.

lende temperaturen moest maken, in strijd konden komen met deze of gene voorstelling omtrent de oorzaken die het aantal vrije electronen bepalen.

Wat het geleidingsvermogen voor electriciteit en warmte betreft, men zou, zooals uit de formules (24) en (27) blijkt, van de daarvoor gevonden uitkomsten altijd rekenschap kunnen geven door geschikte onderstellingen over de lengte l van den vrijen weg tusschen twee botsingen [1]).

Intusschen moet er op worden gewezen dat de ontwikkelde theorie in ieder geval vereischt dat de verhouding $\frac{k}{\sigma}$ onafhankelijk van den aard van het metaal is, dat dus de wet van WIEDEMANN en FRANZ doorgaat, Van deze wet bestaan echter niet onbelangrijke afwijkingen en daarom is DRUDE er toe gekomen, meer dan één soort vrije electronen aan te nemen. De wijzigingen die deze onderstelling in de theorie brengt, hoop ik in een volgende mededeeling te bespreken. Voor het oogenblik merk ik nog op dat een voorname reden om ook vrije positieve electronen aan te nemen gelegen is in het feit dat het HALL-effect niet in alle metalen dezelfde richting heeft.

Scheikunde. — De Heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan van den Heer J. J. VAN LAAR: *„Over eenige verschijnselen, welke kunnen optreden bij de beperkte mengbaarheid van twee vloeistoffen, waarvan de eene anomaal, speciaal water is."*

(Mede aangeboden door den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM).

1. In het tweede deel van zijn *Continuiteit* (1900) [2]) heeft VAN DER WAALS voor het eerst de theorie van de z.g. *lengteplooi* op het ψ-vlak gegeven, en wijdt in het laatste hoofdstuk (§ 12, blz. 175 e. v.) aan die plooi nog een afzonderlijke, uitvoerige bespreking, vooral met het oog op z.g. *anomale* componenten. Daarin wordt o.a. aangetoond, dat voor het optreden van zekere complicaties, die zich bij die plooi kunnen voordoen, een der beide componenten anomaal zou moeten wezen [3]).

[1]) Wanneer, zooals ten naastebij bij sommige metalen het geval is, het electrische geleidingsvermogen omgekeerd evenredig met de absolute temperatuur is, zou blijkens (24), als men van de verandering van N mocht afzien, l omgekeerd evenredig met $\sqrt{T}$ moeten zijn. Een grond voor zulk een verandering van l kan nog niet worden aangegeven.

[2]) Bl. 41—45.

[3]) Zie ook Deze Verslagen van 5 Nov. 1902.

In het volgende zal getracht worden het optreden der verschillende bijzondere vormen, welke zich kunnen voordoen, wanneer een der componenten associeerend is, te verklaren, speciaal wanneer die anomale component *water* is.

2. Beginnen wij daartoe kortelijk de theorie van het verschijnsel der beperkte mengbaarheid bij *binaire* mengsels van *normale* stoffen in herinnering te brengen.

Wij weten, dat de totale thermodynamische potentiaal wordt voorgesteld door

$$Z = - \Sigma(n_1 k_1)\, T (log\, T - 1) + \Sigma(n_1 (e_1)_0) - T\, \Sigma(n_1 (\eta_1)_0) -$$
$$- \int pdv + pv + RT\, \Sigma(n_1\, log\, n_1),$$

of

$$Z = \Sigma(n_1 C_1) - \left[\int pdv - RT\, \Sigma n_1 \,.\, log\, \Sigma n_1 - pv \right] + RT\, \Sigma\left(n_1\, log\, \frac{n_1}{\Sigma n_1}\right).$$

Differentieeren wij nu achtereenvolgens bij konstante T en p t.o.v. n_1 en n_2, dan komt er:

$$\left.\begin{aligned} \mu_1 &= \frac{\partial Z}{\partial n_1} = C_1 - \frac{\partial \omega}{\partial n_1} + RT\, log\, \frac{n_1}{\Sigma n_1} \\ \mu_1 &= \frac{\partial Z}{\partial n_2} = C_2 - \frac{\partial \omega}{\partial n_2} + RT\, log\, \frac{n_2}{\Sigma n_1} \end{aligned}\right\},$$

waarin dus C_1 en C_2 zuivere temperatuurfunctiën zijn, en worden voorgesteld door

$$\left.\begin{aligned} C_1 &= - k_1 T (log\, T - 1) + (e_1)_0 - T(\eta_1)_0 \\ C_2 &= - k_2 T (log\, T - 1) + (e_2)_0 - T(\eta_2)_0 \end{aligned}\right\},$$

terwijl de grootheid ω gegeven is door

$$\omega = \int pdv - RT\, \Sigma n_1 \,.\, log\, \Sigma n_1 - pv \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

De beteekenis der verschillende grootheden n_1, $(e_1)_0$, $(\eta_1)_0$, etc. etc. wordt bekend ondersteld.

Vervangen wij nu de veranderlijken n_1 en n_2 door x, zoodat $n_1 = 1 - x$, $n_2 = x$ en $\Sigma n_1 = 1$ wordt. Daar ω evenals Z een *homogene* functie van den *eersten* graad is t. o. v. n_1 en n_2, zoo kan geschreven worden:

$$\left.\begin{aligned} \mu_1 &= C_1 - \left(\omega - x\frac{\partial \omega}{\partial x}\right) + RT\, log\, (1 - x) \\ \mu_2 &= C_2 - \left(\omega + (1 - x)\frac{\partial \omega}{\partial x}\right) + RT\, log\, x \end{aligned}\right\} \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

Wanneer er zich nu een plooi in het Z-oppervlak bevindt, dan zal de spinodale lijn, d.w.z. hare projectie op het T, x vlak, gegeven zijn door de voorwaarde $\frac{\partial^2 Z}{\partial x^2} = 0$; of ook, wijl $\mu_1 = Z - x\frac{\partial Z}{\partial x}$, $\mu_2 = Z + (1-x)\frac{\partial Z}{\partial x}$, door $\frac{\partial \mu_1}{\partial x} = 0$ of $\frac{\partial \mu_2}{\partial x} = 0$.

Wij vinden derhalve voor de vergelijking van die kromme in het T, x vlak:

$$x\frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} - \frac{RT}{1-x} = 0,$$

of wel

$$RT = x(1-x)\frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Maken wij nu gebruik van de VAN DER WAALS'sche toestandsvergelijking

$$p = \frac{\Sigma n_1 \, . \, RT}{v-b} - \frac{a}{v^2},$$

dan wordt

$$\omega = \Sigma n_1 \, . \, RT \log (v-b) + \frac{a}{v} - RT \, \Sigma n_1 \, . \log \Sigma n_1 - pv \text{ [1]}.$$

Is nu bij *vloeistoffen* de uitwendige druk p (of de dampdruk) te verwaarloozen t. o. van den moleculairdruk $\frac{a}{v^2}$, dan kan voor de toestandsvergelijking worden geschreven:

$$\frac{a}{v^2} = \frac{\Sigma n_1 \, . \, RT}{v-b},$$

en de uitdrukking voor ω gaat, wanneer eveneens pv tegen $\frac{a}{v}$ wordt weggelaten, over in

$$\omega = \Sigma n_1 \, . \, RT \log \frac{\Sigma n_1 \, . \, RT}{a/v^2} + \frac{a}{v} - RT \, \Sigma n_1 \, . \log \Sigma n_1 \, ,$$

of

$$\omega = \Sigma n_1 \, . \, RT \log \frac{RT}{a/v^2} + \frac{a}{v} \, ,$$

d. w. z. in

---

[1]) Is $b = f(v)$, dan geeft $\int p dv$ nog een term $RT\int \frac{db}{v-b}$. Maar deze kan als onafhankelijk van x worden beschouwd, en bij de temperatuurfunctie C_1 worden gevoegd.

$$\omega = RT \log \frac{RT}{a/_{v^2}} + \frac{a}{v},$$

wanneer $\Sigma n_1 = 1$ is. Voor $\frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2}$ vinden wij dus:

$$\frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} = \frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\frac{a}{v}\right) - RT \frac{\partial^2}{\partial x^2} \log \frac{a}{v^2},$$

waardoor de vergelijking (3) van de projectie der meetkundige plaats der buigpunten op het T, x-vlak overgaat in

$$RT = x(1-x)\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\frac{a}{v}\right) - RT \frac{\partial^2}{\partial x^2} \log \frac{a}{v^2}\right]$$

of wel in

$$RT = \frac{x(1-x)\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\frac{a}{v}\right)}{1 + x(1-x)\frac{\partial^2}{\partial x^2} \log \frac{a}{v^2}} \quad \ldots \ldots \quad (4)$$

De term met $\log \frac{a}{v^2}$ is voor eenigen tijd door VAN DER WAALS [1]) ingevoerd; in de oudere theorie ontbrak zij, en vereenvoudigde zich (4) tot $RT = x(1-x)\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\frac{a}{v}\right)$.

Tengevolge der betrekkingen $\frac{a}{v} = fRT_c$, $\frac{a}{v^2} = \gamma p_c$, waarin uit hoofde der veranderlijkheid van het vloeistofvolume v de coëfficienten f en γ nog zwakke temperatuurfunctiën zullen wezen (f is de bekende dampdrukfactor, welke ongeveer 7 mag gesteld worden), kan men voor (4) ook schrijven:

$$T = \frac{fx(1-x)\frac{\partial^2 T_c}{\partial x^2}}{1 + x(1-x)\frac{\partial^2 \log p_c}{\partial x^2}} \quad \ldots \ldots \quad (4a)$$

Men ziet, dat alleen voor het geval, dat de *kritische drukken* der beide componenten *weinig verschillen*, de term met $\log p_c$ kan worden weggelaten. Ook wanneer x in de nabijheid van 1 of 0 is, zal zulks het geval wezen. Maar in alle andere gevallen zou het onnauwkeurig zijn à priori den bedoelden term weg te laten.

Schrijven wij nu verder:

---

1) Deze Verslagen, in Ternaire Stelsels, speciaal IV, p. 96—100. (12 Juni 1902); zie ook 13 Juli 1904, p. 145 e. v.

$$\left.\begin{aligned} a &= (1-x)^2 a_1 + 2x(1-x)\,a_{12} + x^2 a_2 \\ v &= (1-x)\;v_1 + xv_2 \end{aligned}\right\},$$

daar v voor vloeistoffen bij lage temperatuur geheel op dezelfde wijze van x kan afhankelijk gesteld worden als $b=(1-x)\,b_1+xb_2$. De moleculairvolumina v_1 en v_2 moet men zich dus evenals b_1 en b_2 konstant (of als zwakke temperatuurfunctiën) denken [1]). Wij vinden dan na eenige herleidingen:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\frac{a}{v}\right)=\frac{2}{v^3}\,(a_1 v_2{}^2 + a_2 v_1{}^2 - 2a_{12} v_1 v_2),$$

of — wanneer wij bij *normale* componenten de betrekking van BERTHELOT, nl. $a_{12}=\sqrt{a_1 a_2}$ als bij benadering juist onderstellen:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\frac{a}{v}\right)=\frac{2}{v^3}\,(v_2\sqrt{a_1}-v_1\sqrt{a_2})^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

[1]) Vervangt men v bij vloeistoffen door b, en schrijft dan $b=(1-x)\,b_1+xb_2$, dan ontstaat de moeilijkheid, dat men daardoor grootheden van de orde $v-b$ tegen die van de orde v verwaarloost, en de vraag zou zich kunnen voordoen, of dit niet alleen onder zeer bepaalde voorwaarden *niet* in strijd is met het weglaten van p tegenover $\frac{a}{v^2}$. (Deze opmerking werd mij welwillend door Prof. LORENTZ gemaakt).

Ik heb deze moeilijkheid meenen te ontgaan, door v niet te vervangen door b, maar eenvoudig bij vloeistoffen bij lage temperaturen het volume v *lineair* veranderlijk met x te onderstellen, dus voor v in analogie met de uitdrukking voor b te schrijven $v=(1-x)\,v_1+xv_2$. Zooals ik opmerkte, blijven dan v_1 en v_2 nog zwakke temperatuurfunctiën, terwijl b_1 en b_2 natuurlijk volkomen standvastig zouden zijn. Thans evenwel kan men met meer recht $\frac{a}{v}$ dan $\frac{a}{b}$ door fRT_c (en later $\frac{a_1}{v_1}$ door fRT_1 en $\frac{a_2}{v_2}$ door fRT_2) vervangen, waarin f geheel op dezelfde wijze als v een zwakke temperatuurfunctie zal blijven. Men kan nl. gemakkelijk aantoonen, dat de uitdrukking voor den dampdruk, bij lage temperaturen, voor een enkelvoudige stof is $\log\frac{a/v^2}{p}=\frac{a/v}{RT}-\int_{vl}^{d}\frac{db}{v-b}$. ($v$ is in de beide eerste termen het vloeistofvolume), waaruit kan afgeleid worden, in verband met de empirische betrekking $\log\frac{p_c}{p}=f\left(\frac{T_c}{T}-1\right)$, waarin f ongeveer 7 is, dat o.a. $\frac{a}{v}=fRT_c$ zal zijn.

De fout die men maakt, door v lineair veranderlijk te stellen met x, zal zeker veel geringer zijn dan $v=b$ te stellen. Daardoor zou men fouten van minstens 16% maken, aangezien $\frac{b}{v}$ bij vloeistoffen in de nabijheid van het smeltpunt ongeveer $^5/_6$ is. Men heeft nu ook tevens het voordeel, voor v_1 en v_2 onmiddellijk de bij vloeistoffen experimenteel bepaalde waarden in de plaats te kunnen stellen.

Daar het tweede lid altijd *positief* zal wezen, ook al mocht $a_{12} < \sqrt{a_1 a_2}$ wezen [1]), zoo zal de kromme $T = f(x)$ altijd hare *convexe* zijde naar de x-as keeren.

Bepalen wij nu $\frac{\partial^2}{\partial x^2} log \frac{a}{v^2}$. Met $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$ [2]) wordt de uitdrukking voor a:

$$a = [(1-x)\sqrt{a_1} + x\sqrt{a_2}]^2,$$

zoodat

$$log \frac{a}{v^2} = 2 \, log \frac{(1-x)\sqrt{a_1} + x\sqrt{a_2}}{(1-x)v_1 + xv_2}$$

wordt. Derhalve is

$$\frac{\partial}{\partial x} log \frac{a}{v^2} = 2\left[\frac{\sqrt{a_2}-\sqrt{a_1}}{\sqrt{a}} - \frac{v_2 - v_1}{v}\right],$$

mitsdien

$$\underline{\frac{\partial^2}{\partial x^2} log \frac{a}{v^2} = 2\left[\frac{(v_2-v_1)^2}{v^2} - \frac{(\sqrt{a_2}-\sqrt{a_1})^2}{a}\right]} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Men kan deze laatste uitdrukking door factorenontbinding nog in een anderen vorm brengen, en vindt dan:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} log \frac{a}{v^2} = \frac{2}{av^2}(v_2\sqrt{a_1} - v_1\sqrt{a_2})\,[(v_2\sqrt{a_1} - v_1\sqrt{a_2}) + 2v(\sqrt{a_2} - \sqrt{a_1})],$$

waaruit blijkt, dat ook hier evenals bij de uitdrukking voor $\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\frac{a}{v}\right)$ de factor $v_2\sqrt{a_1} - v_1\sqrt{a_2}$ optreedt.

Is nu $v_2\sqrt{a_1} = v_1\sqrt{a_2}$ of $\frac{a_1}{v_1^2} = \frac{a_2}{v_2^2}$, zijn m.a.w. de ***kritische drukken*** der beide componenten *aan elkaar gelijk*, dan wordt $\frac{\partial^2}{\partial x^2} log \frac{a}{v^2} = 0$. Maar dan zal *gelijktijdig* $\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\frac{a}{v}\right) = 0$ zijn, en de geheele lengteplooi verdwijnt. (de kromme $T_c = f(x)$ zal dan tegelijk in een rechte lijn overgaan).

Wij zien dus, dat opdat het verschijnsel van beperkte mengbaarheid zal optreden bij bereikbare, dus niet te lage temperaturen, de *kritische drukken* der beide componenten *zooveel mogelijk moeten verschillen.*

---

1) Zie VAN DER WAALS, Deze Verslagen van 8 Oct. 1902, p. 294.

2) Hoewel voor deze betrekking nog geen voldoende theoretische grond bestaat, heb ik haar *bij benadering* als vervuld beschouwd, ook wijl alleen dan voor $\frac{\partial^2}{\partial x^2} log \frac{a}{v^2}$ een eenvoudige uitkomst kon worden verkregen.

Nu is dit bij de meeste *normale* stoffen *niet* het geval, en dit is wel de verklaring van het bekende feit, dat bij mengsels van normale stoffen zoo uiterst zelden het verschijnsel van beperkte mengbaarheid bij de gewone temperaturen wordt gevonden.

Substitueeren wij nu eindelijk (5) en (6) in de vergelijking (4), dan vinden wij ten slotte:

$$RT = 2\,x\,(1-x)\,\frac{(v_2\sqrt{a_1}-v_1\sqrt{a_2})^2}{v^3} : (1+\Delta),$$

waarin

$$\Delta = 2\,x\,(1-x)\left[\frac{(v_2-v_1)^2}{v^2} - \frac{(\sqrt{a_2}-\sqrt{a_1})^2}{a}\right] \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Dit zou een zuivere parabool wezen, wanneer v en $1+\Delta$ onafhankelijk waren van x.

3. Zoeken wij nu de waarden van x en T voor het „*kritisch mengpunt*". Hiertoe moet klaarblijkelijk worden voldaan aan de voorwaarden $\frac{\partial\mu_1}{\partial x}=0$ en $\frac{\partial^2\mu_1}{\partial x^2}=0$ gecombineerd, of — wat op het zelfde neerkomt — aan

$$\frac{\partial\mu_1}{\partial x}=0 \quad ; \quad \frac{dT}{dx}=0,$$

zooals men onmiddellijk zal inzien. Nu volgt uit (7), wanneer men $1+\Delta$ onafhankelijk van x onderstelt, hetgeen wegens de geringe waarden van Δ bij normale stoffen zeker geoorloofd is:

$$R\frac{dT}{dx}=\frac{2\,(v_2\sqrt{a_1}-v_1\sqrt{a_2})^2}{1+\Delta}\left\{\frac{1-2\,x}{v^3}-\frac{3\,x\,(1-x)}{v^4}(v_2-v_1)\right\},$$

daar $v=v_1+x\,(v_2-v_1)$ is. Deze uitdrukking nu wordt $=0$, wanneer

$$(1-2x)\,(1+rx)-3\,rx\,(1-x)=0,$$

waarin $r=\frac{v_2-v_1}{v_1}$. Dit voert tot

$$rx^2-2\,(r+1)\,x+1=0,$$

waaruit

$$x_c=\frac{1}{r}\left\{(r+1)-\sqrt{r^2+r+1}\right\}.$$

Is $r=0$, d. w. z. $v_1=v_2$, dan wordt dus $x_c=0{,}5$. Dit zal alzoo, mocht Δ nog eenigermate van x afhankelijk wezen, in elk geval bij benadering het geval zijn.

Wij zullen thans de vergelijking (7) eenigzins omwerken. Met $a_1=f\,RT_1v_1$ en $a_2=f\,RT_2v_2$ waarin T_1 en T_2 de kritische temperaturen der beide componenten zijn, worden deze, na substitutie van x_c voor x:

$$\left.\begin{aligned} RT_c &= 2\,x_c\,(1-x_c)\,\frac{[v_2\sqrt{fRT_1v_1} - v_1\sqrt{fRT_2v_2}]^2}{v_1^{\,2}\left(1+x\frac{v_2-v_1}{v_1}\right)^3} : (1+\Delta_c) \\ \Delta_c &= 2\,x_c\,(1-x_c)\left\{\frac{(v_2-v_1)^2}{v_1^{\,2}\left(1+x\frac{v_2-v_1}{v_1}\right)^2} - \frac{(\sqrt{T_2v_2}-\sqrt{T_1v_1})^2}{[\sqrt{T_1v_1}+x\{\sqrt{T_2v_2}-\sqrt{T_1v_1}\}]^2}\right\} \end{aligned}\right\},$$

of met $T_2 = \theta T_1$ en $v_2 = \varphi v_1$:

$$\left.\begin{aligned} T_c &= 2f\,x_c\,(1-x_c)\,\frac{\varphi\,(\sqrt{\varphi}-\sqrt{\theta})^2}{(1+(\varphi-1)\,x_c)^2}\,T_1 : (1+\Delta_c) \\ \Delta_c &= 2\,x_c\,(1-x_c)\left\{\frac{(\varphi-1)^2}{(1+(\varphi-1)\,x_c)^2} - \frac{(\sqrt{\theta\varphi}-1)^2}{(1+(\sqrt{\theta\varphi}-1)\,x_c)^2}\right\} \end{aligned}\right\}, \quad . \quad (8)$$

daar $(\varphi - \sqrt{\theta\varphi})^2 = \varphi\,(\sqrt{\varphi} - \sqrt{\theta})^2$ is.

In dezen vorm zullen wij de vergelijkingen thans op een enkel voorbeeld toepassen. Teneinde het kritische mengpunt zoo hoog mogelijk te doen uitvallen, zullen wij twee normale stoffen kiezen, waarvan de kritische drukken zooveel mogelijk verschillen. Wij nemen daarvoor *aether* en *zwavelkoolstof*. De kritische gegevens zijn de volgende:

CS_2	$T_1 = 548°$;	$p_1 = 76$ *atm.*
aether	$T_2 = 467°$;	$p_2 = 35$ *atm.*

Teneinde $\varphi = \frac{v_2}{v_1}$ te bepalen, merken wij op, dat men heeft $v_1 = \frac{fR}{\gamma}\cdot\frac{T_1}{p_1}$, $v_2 = \frac{fR}{\gamma}\cdot\frac{T_2}{p_2}$, aangezien b.v. $\frac{a_1}{v_1} = fRT_1$ en $\frac{a_1}{v_1^{\,2}} = \gamma p_1$ is. Wij hebben derhalve:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{T_2}{p_2} : \frac{T_1}{p_1} = \frac{T_2}{T_1} \times \frac{p_1}{p_2},$$

d.w.z. $\varphi = \theta\,\pi$, wanneer de verhouding $\frac{p_1}{p_2}$ door π wordt voorgesteld.

Nu is bij de genoemde stoffen $\theta = 0{,}852$, $\pi = 2{,}17$, zoodat men vindt $\varphi = 1{,}85$. Daar $r = \varphi - 1$ is, zoo gaat de vergelijking voor x_c over in

$$x_c = \frac{1}{\varphi - 1}\,(\varphi - \sqrt{\varphi^2 - \varphi + 1})\,, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

en vinden wij hieruit voor x_c de waarde 0,29. Verder is $\sqrt{\theta} = 0{,}923$, $\sqrt{\varphi} = 1{,}36$, $f = 7$, en dus wordt (8):

$$T_c = \frac{14 \times 0,206 \times 1,85 \times 0,191}{(1,247)^2} 548 : (1 + \Delta_c),$$

of

$$T_c = \frac{1,019}{1,94} 548 : (1 + \Delta_c) = 288 : (1 + \Delta_c).$$

Nu is

$$\Delta_c = 0,412 \left\{ \frac{0,723}{1,555} - \frac{0,0650}{1,153} \right\} = 0,412 \times 0,409 = 0,169,$$

zoodat wij voor $1 + \Delta_c$ vinden 1,17.

Daardoor wordt $T_c = 288 : 1,17 = 246 = -$ 27° *C.*

Het kritische mengpunt der gekozen stoffen ligt dus nog altijd een *dertigtal* graden *beneden* het gewone nulpunt van Celsius. En voor de overgroote meerderheid der andere normale stoffen zullen wij voor T_c nog veel lagere waarden vinden -- omdat daar de kritische drukken meerendeels minder verschillen dan bij aether en zwavelkoolstof.

4. Al het voorgaande nu ondergaat belangrijke wijzigingen, wanneer een der beide componenten *anomaal* is, speciaal *water*. Want in de eerste plaats is de *kritische druk* van het water *zeer hoog*, niet minder dan 198 atm., zoodat deze veel zal verschillen van de kritische drukken der meeste andere stoffen. En in de tweede plaats is hier de waarde van v_1 zoo *buitengewoon veranderlijk* met de temperatuur. Het water staat in deze opzichten eenig daar in de Natuur; het is een exceptioneele stof, en die dan ook tot verschillende zeer bijzondere verschijnselen aanleiding geeft, die men bij andere stoffen niet, of niet in die mate vindt. Alkohol b.v. is ook een anomale stof, maar nòch is daar de verandering van het moleculairvolume bijzonder groot, nòch de kritische druk bijzonder hoog.

Wij weten, dat de verandering van het moleculairvolume zijn oorzaak heeft in de ontleding der *dubbelmoleculen* met de temperatuur. Daar v_1 gaandeweg kleiner wordt, zal de grootheid $(v_2 \sqrt{a_1} - v_1 \sqrt{a_2})^2$, welke hoofdzakelijk de grootte van T_c bepaalt, grooter en grooter worden, naarmate de temperatuur toeneemt. En de aanvangswaarde van die grootheid is bij water als de eene component reeds grooter dan bij mengsels van normale stoffen. Dit staat in verband met den hoogen kritischen druk van het water, n.l. 198 atm., waaruit berekend kan worden, dat de kritische druk, wanneer het water uit louter dubbelmoleculen bleef bestaan, toch nog ongeveer 66 atm. zou bedragen, d. w. z. grooter dan die van de meeste normale stoffen. (Natuurlijk zal de bedoelde uitdrukking alleen dan met afnemende v

toenemen, wanneer $\frac{\sqrt{a_1}}{v_1} > \frac{\sqrt{a_2}}{v_2}$ is, d. w. z. wanneer de kritische druk van den eersten component grooter dan die van den tweeden is. Aan deze voorwaarde zal bijna altijd voldaan worden, wanneer wij het water als *eerste* component aannemen).

Zooals gezegd, is die vermindering van v_1 bij water zeer aanzienlijk. Ik herinner er aan, dat door mij vroeger is gevonden[1]), dat $v_1 = 19{,}78$ ccM. is voor 18 Gr. water, wanneer alle moleculen *dubbel* zijn; en slechts $= 11{,}34$ ccM. voor 18 Gr., wanneer alle moleculen *enkelvoudig* zijn. Wanneer dus de temperatuur toeneemt van ongeveer — 90° C., waarbij alle moleculen dubbel zijn (ondersteld, dat het water dan niet lang bevroren was), tot ongeveer 230° C., waarbij alle moleculen enkelvoudig zijn geworden, dan zal v_1 tot ongeveer $^4/_7$ van zijn oorspronkelijke waarde zijn afgenomen.

[Ik toonde in dezelfde Verhandeling aan, dat hierin ook — kwalitatief en kwantitatief — de verklaring is te vinden van het bekende verschijnsel der maximumdichtheid bij 4° C.]

Het gevolg nu van die veranderlijkheid van v_1 zal wezen, dat het tweede lid der vergelijking (7) — laten wij dit (gedeeld door R) voortaan door K voorstellen — niet langer standvastig zal zijn voor een bepaalde waarde van x, maar een functie van de temperatuur.

Trekken wij dus (zie fig. 1) de lijn OM, welke den coördinaathoek middendoor deelt (OT is de temperatuur-as, OA' die der waarden van K), dan zal bij mengsels van *normale* stoffen het snijpunt van de *rechte* lijn $K =$ const., die dus evenwijdig aan de T-as loopt, met de lijn OM de temperatuur voorstellen, welke op de spinodale lijn met de gekozen waarde van x overeenstemt. Was dat x_c, dan vindt men zoodoende T_c. Deze temperatuur is — zooals wij in de voorgaande bladzijden hebben aangetoond — uiterst laag.

Daarentegen zal bij *anomale* mengsels, d.w.z. hier: waar één der beide componenten een associeerende stof is, de rechte AA' zich transformeeren in *twee rechte* lijnen, verbonden door een *kromme* lijn (zie fig. 2). De eerste rechte heeft dan betrekking op de temperaturen, waar alle moleculen dubbel zijn, dat is dus bij water beneden — 90° C.; de tweede rechte zal betrekking hebben op de temperaturen, waar alle moleculen enkelvoudig zijn geworden — bij water dus boven 230° C. De verbindingscurve zal gelden voor alle temperaturen tusschen — 90° C. en 230° C., waar het dissociatieproces der dubbelmoleculen zich afspeelt.

[1]) Z. f. Ph. Chemie **31** (Jubelband VAN 'T HOFF), bl. 1—16, speciaal bl. 13.

Hierbij kunnen zich nu meerdere gevallen voordoen, welke wij straks kortelijk zullen nagaan.

5. Wij zouden thans een formule moeten afleiden voor RT en Δ, analoog aan (7), maar nu voor het geval dat één der stoffen anomaal is. De daartoe vereischte beschouwingen en berekeningen zullen wij hier echter niet weergeven, omdat dit zal geschieden in de uitvoeriger Verhandeling, die spoedig in de *Archives Teyler* het licht zal zien. Wij beperken ons dus tot de mededeeling van het eindresultaat, nl.

$$\left.\begin{aligned} RT &= 2x(1-x)\left(1+\frac{1-\beta}{1+\beta}x\right)\frac{(v_2\sqrt{a_1}-v_{01}\sqrt{a_2})^2}{v^2} : (1+\Delta) \\ \Delta &= 2x(1-x)\left(1+\frac{1-\beta}{1+\beta}x\right)\left[\Sigma n_1\left\{\frac{(v_2-v_{01})^2}{v^2}-\frac{(\sqrt{a_2}-\sqrt{a_1})^2}{a}\right\}-\right. \\ &\left.-(1-\beta)\left\{\frac{v_2-v_{01}}{v}-\frac{\sqrt{a_2}-\sqrt{a_1}}{a}\right\}\right]. \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

Deze uitdrukkingen komen dus in de plaats van de vroegere (7). Ze zijn natuurlijk iets gecompliceerder, maar in den grond hebben zij denzelfden vorm, zooals in de bedoelde Verhandeling uitvoerig wordt nagegaan. Alleen zij vermeld, dat $\Sigma n_1 = \frac{1+\beta}{2} + \frac{1-\beta}{2} x$ is, waarin β de dissociatiegraad der dubbelmoleculen voorstelt; dat $v_{01} = {}^1/_2\,(1-\beta)\,v_0 + \beta\, v_1$ is, waarin v_0 het moleculairvolume der dubbelmoleculen, en v_1 dat der enkelvoudige moleculen voorstelt; en dat wederom gebruik is gemaakt van de betrekking $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$, waardoor wederom de berekening van Δ practisch mogelijk werd.

De uitdrukking voor a herleidde zich wegens $a_0 = 4a_1$, $a_{01} = 2a_1$, $a_{02} = 2a_{12}$ tot

$$a = (1-x)^2\, a_1 + x^2\, a_2 + 2x\,(1-x)\, a_{12}.$$

Die van b of v tot $v = (1-x)\, v_{01} + x\, v_2$, waarin v_{01} de boven gegeven beteekenis heeft. (De index 0 heeft betrekking op de dubbelmoleculen, de index 1 op de enkelvoudige moleculen der associeerende stof; de index 2 op de tweede, normale stof.)

Zooals reeds boven (in § 4) kortelijk werd aangeduid, is het hoofdzakelijk de factor $(v_2\sqrt{a_1}-v_{01}\sqrt{a_2})^2$, welke het door ons bestudeerde verschijnsel beheerscht. *De groote veranderlijkheid van de grootheid* v_{01} *met de temperatuur is de eenige oorzaak* van al die bijzondere verschijnselen van gedeeltelijke mengbaarheid, die zich bij mengsels voordoen, wanneer een der componenten anomaal is, speciaal water.

Die factor zal met het toenemen der temperatuur hoe langer hoe grooter worden, wegens de afname van v_{01} tengevolge van de vor-

ming van steeds meer nieuwe enkelvoudige moleculen uit de zich dissocieerende dubbelmoleculen, omdat een enkelvoudig molecuul veel kleiner is dan een half dubbelmolecuul (zie § 4).

Men ziet in, dat de noemer v^2, eveneens wegens v_{01}, kleiner en kleiner zal worden met toenemende temperatuur, waardoor de waarde van het tweede lid van (10) nog sterker zal toenemen. De veranderingen der andere termen hebben daarbij slechts geringen invloed.

6. Welke zullen nu de verschillende vormen van de plooi zijn — in de T,x voorstelling nl. — wanneer de loop van de kromme $K=f(T)$ (zie § 4) zich gedurig wijzigt met de verschillende aan het water toegevoegde componenten? (Wij herinneren er aan, dat K voorstelt het tweede lid van (10), gedeeld door R, en dat de volgende figuren dus de *grafische* oplossing aangeven der vergelijking $T=K$ t. o. v. T).

a. Het geval van normale stoffen hebben wij reeds beschouwd. Het wordt voorgesteld door fig. 1. De spinodale lijn zal dezelfde gedaante hebben als die in fig. 2.

b. In fig. 2 snijdt het rechte stuk van de kromme $K=f(T)$, waar K de aanvangswaarde K_1 heeft (alle moleculen zijn nog dubbel), de rechte OM in A; terwijl het kromlijnige gedeelte, en het tweede rechtlijnige gedeelte, waar K de eindwaarde K_2 (alle moleculen zijn enkelvoudig geworden) heeft aangenomen, geheel en al *rechts* van OM zijn gelegen. De plooi is dus geheel identiek aan die van het voorgaande geval, met dit verschil echter dat het punt A beneden — 90° C. is gelegen, bij welk punt de dissociatie der dubbelmoleculen begint, zoodat dit punt geheel *buiten* het gebied der bereikbare temperaturen valt.

c. Zoodra echter de waarde van K_1 een weinig vermeerdert, zullen wij het overgangsgeval van fig. 3 kunnen krijgen. De kromme $K=f(T)$ *raakt* nu de rechte OM in B,C, en vanaf dit oogenblik zal de *geisoleerde* plooi zich beginnen te vormen, welke zich boven de zooeven beschouwde normale plooi, die in ontoegankelijke diepte ligt, zal uitstrekken. Hier zijn het nog slechts twee samenvallende kritische punten in het eene punt B,C.

d. Wanneer de waarde van K_1 nog een weinig grooter is, zal het geval van fig. 4 zich kunnen voordoen, waar de rechte OM behalve in A nog in twee andere punten B en C wordt gesneden. De geisoleerde plooi boven de normale heeft zich thans gevormd, met twee kritische punten, een *benedenste* in B en een *bovenste* in C. Tusschen B en C is overal $K>T$, evenals beneden A, zoodat wij ons van wege

J. J. VAN LAAR. „Over eenige verschijn
twee vloeistoffen waarvan de eene a

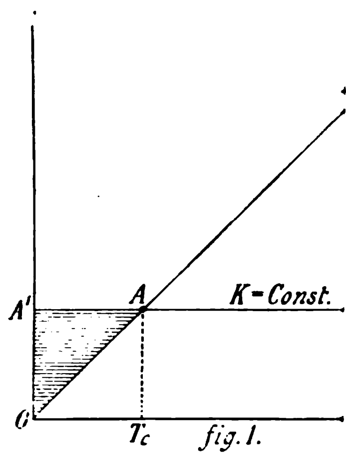
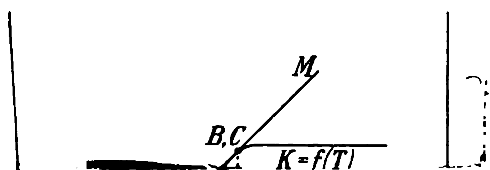


fig. 1.



$\frac{\partial^2 Z}{\partial x^2} < 0$ in het labiele gebied zullen bevinden, d.w.z. binnen de spinodale lijn der plooi.

Men vindt dit geval — of wel het geval van fig. 6 — bij een groot aantal stoffen verwezenlijkt, ook in het geval van *twee* anomale stoffen [1]).

α. Nu eens vindt men alleen het *bovenste* kritisch mengpunt, zooals bij water en $CO^{CH_3}_{C_2H_5}$ (ROTHMUND) en bij H_2O en *isobutylalcohol* (ALEXEJEW); waarschijnlijk ook bij water en *aether* (KLOBBIE en ALEXEJEW), bij water en $CO\,(C_2H_5)_2$ (ROTHMUND), bij water en *aethylacetaat* (ALEXEJEW) en bij water en *amylalcohol* (ALEXEJEW), in welke laatste gevallen het punt C evenwel niet werd bereikt. Wat bv. water en aether betreft, hier vond KLOBBIE reeds, dat de waarden van x der beide coëxisteerende vloeibare phasen elkaar bij verlaging van de temperatuur weer beginnen te naderen. Dit is een aanwijzing voor het bestaan òf van een lager gelegen benedenste mengpunt, òf van een samensnoering of vernauwing als in fig. 6.

β. Dan eens is het alleen het *benedenste* mengpunt, hetwelk is waargenomen, zooals bij water en *triaethylamin* (ROTHMUND), water en diaethylamin (GUTHRIE) en bij water en *β-collidine* (ROTHMUND). Het eerste mengsel zou zijn kritisch mengpunt (het punt B) bij ongeveer 18° C. bezitten, het derde bij 6° C. [2]).

Bij water en *nicotine* heeft HUDSON (Z. f. Ph. Ch. **47**, p. 113) de volledige geïsoleerde plooi waargenomen. Maar hier vormt zich een hydraat, hetwelk zich gaandeweg bij hoogere temperatuur ontleedt. De theorie van het verschijnsel blijft echter formeel hetzelfde: overal waar een vrij belangrijke verandering in de waarde van v optreedt — welke daarvan ook de oorzaak zij — kan men het bestaan van een dergelijke geisoleerde plooi verwachten — zoodra de daartoe noodige voorwaarden slechts vervuld zijn.

Men vindt nog een ander voorbeeld in de mengsels van *koolzuur* en *nitrobenzol* (BÜCHNER), hetgeen het vermoeden opwekt, dat CO_2 in *vloeibaren* toestand een *associeerende* vloeistof is. Inderdaad bestaan er gewichtige redenen in het thermisch gedrag van die zelfstandigheid, welke dit vermoeden zouden bevestigen.

[1]) Vele anomale stoffen kunnen nl. als normaal worden beschouwd, omdat de verandering van v zoo gering is; alleen bij *water* is die verandering exceptioneel groot.

[2]) KUENEN (Phil. Mag. [6] 6, p. 637—653 (1903)) heeft intusschen het bestaan van een benedenste mengpunt bij diaethylamin (bij 120° C.) niet kunnen bevestigen. In een vroegere verhandeling vond KUENEN ook een *benedenste* mengpunt bij mengsels van *aethaan* met *aethyl*, *propyl*-, *isopropyl*- en *butylalcohol*.

Bij CH_3Cl en *pyridine* (ATEN) is waargenomen, dat deze stoffen in elke verhouding mengbaar zijn, maar dat de *verbinding*, die zich spoedig vormt, nagenoeg niet mengbaar is met de beide componenten. Ook hier wordt wederom een *benedenste* mengpunt gevonden, en wel bij *beide* plooien — nl. bij die, gevormd door CH_3Cl en de verbinding, en bij die, gevormd door pyridine en de verbinding.

Het spreekt natuurlijk van zelf, dat het bestaan van een *benedenste* mengpunt noodzakelijk dat van een *bovenste* medebrengt. Want bij temperatuursverhooging zal het *vloeibare* mengsel meer en meer tot een *gasvormig* mengsel naderen, waar natuurlijk mengbaarheid in elke verhouding plaats vindt. (Hoe hierbij de plooi zich transformeeren kan, en overgaan in de dwarsplooi, valt geheel buiten het bestek van deze studie).

Omgekeerd zal men *niet* altijd uit het bestaan van een bovenste mengpunt tot dat van een benedenste kunnen besluiten, omdat — zelfs wanneer de connodale lijn zich naar beneden begint te sluiten — het geval van fig. 6 zal kunnen optreden.

Maar dit is zeker, dat wanneer een *bovenste* mengpunt wordt gevonden bij *gewone* temperaturen men altijd zal te doen hebben met het punt C, en niet met A, omdat dit laatste zich (zie fig. 2) bij mengsels van water en een normale (of anomale) stof altijd beneden — 90° C. zal bevinden, en bij mengsels van twee normale stoffen (zie § 3) hoogstens een dertigtal graden beneden 0° C.

Men kan dus bijna altijd bij beperkte mengbaarheid het geval van fig. 4, of wel dat van fig. 6 verwachten. De *normale* plooi met het kritische mengpunt in A zal zich slechts in een groote minderheid van gevallen vertoonen, en kan als zeer exceptioneel beschouwd worden. Zoo zullen de mengsels van water met *phenol* (ALEXEJEW), met *barnsteenzuurnitril* (SCHREINEMAKERS), met *aniline* (ALEXEJEW), met *isoboterzuur* (id.), etc., etc. — welke alle een bovenste mengpunt vertoonen — bijna zeker voorbeelden aanbieden van het zeer algemeene geval van fig. 6 of van fig. 4.

e. Fig. 5 stelt wederom een overgangsgeval voor, waarbij de waarde van K_1 nog weer een weinig grooter is dan bij fig. 4. De twee plooien — de normale en de geïsoleerde — zullen van af dit oogenblik tot één *doorloopende* plooi samenvallen.

f. Dit is het geval bij fig. 6. Men heeft het waargenomen bij mengsels van water en *secondaire butylalcohol* (ALEXEJEW). Maar — zooals wij reeds boven hebben opgemerkt, zullen er vele waarnemingen met een bovenste mengpunt, waarbij de samenstellingen der beide coëxisteerende phasen bij lagere temperaturen al of niet tot elkaar beginnen te naderen, evengoed tot dit geval kunnen behooren

als tot dat van fig. 4. Het genoemde voorbeeld valt met zekerheid daaronder, omdat men heeft waargenomen, dat na de nadering der waarden van x deze bij nog lagere temperaturen opnieuw beginnen te divergeeren.

Fig. 7 laat zien, dat de vernauwing bij D, waar de kromme $K = f(T)$ in de nabijheid van de rechte OM komt, langzamerhand met toenemende waarden van K_1 zal verdwijnen, zoodat de plooi ten slotte wederom de *normale* gedaante zal aannemen — met dit verschil echter, dat het mengpunt C van onze quasi-normale plooi zich bij hoogere temperaturen zal vertoonen dan het kritische punt A van de werkelijk normale plooi.

Opmerking. Het zal overbodig zijn op te merken, dat de *numerieke* berekeningen door middel van de formule (10) alleen dàn kunnen worden uitgevoerd, wanneer aan de voorwaarden is voldaan, waaronder die uitdrukking is afgeleid. Dit zal dus slechts het geval wezen, wanneer werkelijk p tegenover $\frac{a}{v^2}$ (zie § 2) kan worden weggelaten, d.w.z. bij temperaturen, welke niet hooger zijn dan ongeveer de helft van de kritische temperatuur van het mengsel.

7. De vraag is nu, welke de voorwaarden zullen zijn, waaraan moet worden voldaan, opdat de overgangsgevallen van fig. 3 en fig. 5 kunnen optreden. Ook hier deelen wij alleen de uitkomsten der berekeningen mede, die wij dienaangaande hebben ingesteld. Wij hebben n.l. gevonden, dat de *geïsoleerde plooi* (fig. 4) alleen mogelijk is, wanneer de tweede (normale) stof een *kritische druk* heeft *tusschen ongeveer* 35 *en* 70 *atm.*, en dit nagenoeg onafhankelijk van de kritische temperatuur dezer stoffen (mits inliggende tusschen $^1/_2$ en 1 keer die van het water).

Alle normale [1]) stoffen, welke een *kritischen druk* bezitten *boven* ± 70 *atm.*, kunnen zich *in alle verhoudingen* met het water mengen; alle dergelijke stoffen met een *kritischen druk beneden* ± 35 *atm.* vormen een *doorloopende plooi* (fig. 6).

Tot de eerste categorie van stoffen behooren die met betrekkelijk *klein moleculairvolume* (veel anorganische stoffen en zouten); tot de tweede categorie die met betrekkelijk *groot moleculairvolume* (veel organische stoffen).

Wat de factor $1 + \Delta = 1 + x(1-x)\frac{\partial^2 \log p_c}{\partial x}$ betreft, zoo hebben

[1]) En zooals wij reeds boven zagen, ook vele *anomale* stoffen, waarbij de veranderlijkheid van v gering is.

de berekeningen geleerd, dat deze bij *hoogere* temperaturen, waar β in de nabijheid van 1 komt, vrij groot kan worden, en ook vrij sterk van x afhankelijk is. Zoo vond ik b.v. voor dezen factor bij $\beta = 1$ ($T = 230°$) de waarden 2,57, 2,54, 2,25, 1,94 en 1,70, resp. bij $x = 0{,}1$, 0,2, 0,3, 0,4 en 0,5. Maar bij dergelijke hooge temperaturen gelden de afgeleide formules ook niet streng meer, daar p dan niet langer verwaarloosbaar is t. o. v. $^a/_{v^2}$.

Evenwel zal voor *lagere* temperaturen, waar β dicht bij 0 komt, $1 + \Delta$ niet zeer veel van 1 verschillen, en ook weinig van x afhankelijk zijn. Bij deze temperaturen — en voor *die* temperaturen zijn de formules ook afgeleid — kan men derhalve $1 + \Delta$, zooal niet verwaarloozen, dan toch als een konstanten factor beschouwen. Zoo vond ik bij $\beta = 0$ voor $1 + \Delta$ de waarden 1,08, 1,10, 1,10, 1,09 en 1,08, resp. bij $x = 0{,}1$ tot 0,5.

Ten slotte heb ik de formule (10) toegepast op het geval van *triaethylamin* en water, en gevonden dat, al ligt de kritische druk, nl. 30 atm., beneden den zooeven aangegeven grensdruk van 35 atm., het optreden van een benedenste mengpunt bij ongeveer 18° C. door de boven gegeven theorie niet weersproken wordt. Men moet hierbij niet vergeten, dat wanneer de temperatuur, waarbij β praktisch $= 0$ is, boven — 90° C. ligt, de bedoelde grensdruk ook beneden 35 atm. zal komen te liggen.

De Heer WINKLER biedt voor de Boekerij aan de dissertatie van den Heer G. W. MANSCHOT, getiteld: „Paralysis agitans".

Na resumtie van het behandelde sluit de Voorzitter de vergadering.

CORRIGENDA.

De Heer J. A. C. OUDEMANS wenscht de volgende verbetering aan te brengen aan den slotzin van zijne mededeeling, in de vorige vergadering gegeven over het verslag: „Détermination de la latitude et d'un azimut etc."

In plaats van dien zin leze men:

Ook mag er wel bij in aanmerking genomen worden, dat bij den heer POSTHUMUS MEYJES *drie* van de *twaalf* verschillen met het arithmetisch midden een *negatief* verschil, en bij spreker's bepalingen van 1879/80 *vijf* van de *negentien* een *positief* verschil vertoonen, dat deze grootheid (0″88) overtreft [1]). Feitelijk kan het verschil tusschen beide resultaten dus als toevallig beschouwd worden.

Utrecht, 15 Januari 1905.

[1]) Het laatste verschil van 1879, + 1″,74, moet + 0″,74 gelezen worden.

(8 Februari 1905).

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING van Zaterdag 25 Februari 1905.

Voorzitter: de Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN.
Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

INHOUD.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen is:

1°. Bericht van de Heeren SCHOUTE, JULIUS en ZWAARDEMAKER, dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

2°. Missive van het Bestuur van het 15e Internationaal Medisch Congres, van 19—26 April te Lissabon te houden, met verzoek een afgevaardigde voor dat Congres te benoemen.

De Voorzitter verzoekt de medische leden daaromtrent van advies te willen dienen.

3°. 6ster Bericht der Commission für die Festsetzung der Atomgewichte. Ter kennisneming voor de leden neergelegd.

Wiskunde. — De Heer SCHOUTE biedt een mededeeling aan: „*Over niet-lineaire stelsels van elkaar rakende bolruimten*".

1. Voor we tot ons eigenlijk onderzoek overgaan, is het noodzakelijk te onderzoeken, hoeveel bolruimten $n+1$ willekeurig in de n-dimensionale ruimte R_n gegeven bolruimten aanraken. En op haar beurt eischt de beantwoording dezer vraag bekendheid met de ligging der gelijkvormigheidspunten dier bolruimten. We beginnen dus met de

beschouwing dezer gelijkvormigheidspunten. Daarbij stellen we de bolruimte, die in R_n weer de meetkundige plaats is van de op een afstand r van het middelpunt M gelegen punten, door het symbool $B_n(M, r)$ voor.

2. Even als bij twee in een zelfde vlak gelegen cirkels komen bij twee in R_n liggende bolruimten $B_n(M_1, r_1)$ en $B_n(M_2, r_2)$ op de verbindingslijn $M_1 M_2$ der middelpunten twee gelijkvormigheidspunten voor, een uitwendig gelijkvormigheidspunt U_{12} en een inwendig gelijkvormigheidspunt I_{12}; door U_{12} gaan de verbindingslijnen $P_1 P_2$ der uiteinden P_1, P_2 van rechtstreeks evenwijdige stralen, door I_{12} de verbindingslijnen $P_1 P'_2$ der uiteinden P_1, P'_2 van tegengesteld evenwijdige stralen.

We onderstellen nu, dat in R_n een aantal van $n+1$ bolruimten $B_n(M_k, r_k)$, $(k=1, 2, \ldots, n+1)$ willekeurig gegeven is, en gaan nu de ligging der $(n+1)_2$ paren gelijkvormigheidspunten $(U_{p,q}, I_{p,q})$ met betrekking tot elkaar onderzoeken. Daartoe merken we eerst op, dat de drie paren gelijkvormigheidspunten der drie bolruimten $B_n(M_i, r_i)$, $(i=1, 2, 3)$ de drie paren tegenoverstaande hoekpunten van een volledige vierzij vormen, daar ieder der vier puntendrietallen

$$(U_{12}\, U_{13}\, U_{23}),\quad (U_{12}\, I_{13}\, I_{23}),\quad (I_{12}\, U_{13}\, I_{23}),\quad (I_{12}\, I_{13}\, U_{23})$$

uit drie punten eener rechte bestaat; we duiden deze lijnen in de aangewezen volgorde door

$$l_{123}\quad,\quad l_{12}^{(3)}\quad,\quad l_{13}^{(2)}\quad,\quad l_{23}^{(1)}$$

aan. Beschouwen we nu verder de $n-1$ lijnenparen $(l_{12p}, l_{12}^{(p)})$ door U_{12} en de $n-1$ lijnenparen $(l_{1p}^{(2)}, l_{2p}^{(1)})$ door I_{12} — waarbij p achtereenvolgens de $n-1$ waarden $3, 4, \ldots, n+1$ aanneemt —, dan blijkt onmiddellijk, dat elke ruimte R_{n-1} door $n-1$ lijnen l door U_{12} (of I_{12}) — met alle onderling verschillende aanwijzers p — van elk der $(n+1)_2$ paren gelijkvormigheidspunten $(U_{p,q}, I_{p,q})$ er een bevat. Zoo zal een ruimte R_{n-1} door $n-1$ lijnen l door U_{12} het punt $U_{p,q}$ of het punt $I_{p,q}$ bevatten, naarmate de beide lijnen l met p en q tot derden index gelijksoortig of ongelijksoortig zijn, en vindt bij een ruimte R_{n-1} door $n-1$ lijnen l door I_{12} precies het omgekeerde plaats. Omdat de keus der lijnen l in beide gevallen met $n-1$ bifurcaties overeenstemt, gaan er door elk der beide punten U_{12}, I_{12} 2^{n-1} dier ruimten R_{n-1}. Dus geldt de stelling:

„Er zijn 2^n ruimten R_{n-1} aan te wijzen, waarvan elk $(n+1)_2$ gelijkvormigheidspunten van een stelsel van $n+1$ willekeurig in

R_n gegeven bolruimten B_n bevat, en wel van elk der $(n+1)_2$ paren $(U_{p,q}, I_{p,q})$ een."

Op nadere bijzonderheden van ligging der gelijkvormigheidspunten behoeven we voor het doel, dat we ons hier stellen, niet verder in te gaan.

3. Uit de bekende eigenschappen van de figuur bestaande uit twee cirkels en hun gelijkvormigheidspunten leest men (fig. 1):

$$\left.\begin{array}{l} UP_1^u : UP_2 = r_1 : +r_2 \\ IP_1^i : IP_2 = r_1 : -r_2 \end{array}\right\} , \quad \left.\begin{array}{l} UP_1^u \,.\, UP_2^u = UC_1^u \,.\, UC_2 \\ IP_1^i \,.\, IP_2^i = IC_1^i \,.\, IC_2 \end{array}\right\} .$$

Met behulp van deze betrekkingen vindt men gemakkelijk de

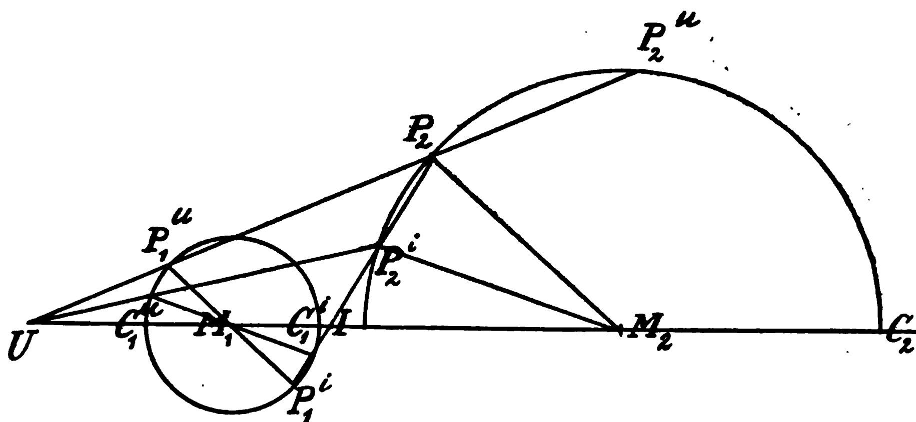


Fig. 1.

volgende stellingen, waarin voor $B_n(M_1, r_1)$ en $B_n(M_2, r_2)$ kortheidshalve $B_n^{(1)}$ en $B_n^{(2)}$ geschreven is:

„De bolruimten $B_n^{(1)}$ en $B_n^{(2)}$ zijn gelijkvormig en positief gelijkstandig met U, gelijkvormig en negatief gelijkstandig met I tot gelijkvormigheidspunt en $\pm \frac{r_1}{r_2}$ tot verhouding van gelijkvormigheid. De met elkaar overeenkomende punten, P_1^u en P_2 in het eerste en P_1^i en P_2 in het tweede geval, noemt men *homoloog*."

„De bolruimten $B_n^{(1)}$ en $B_n^{(2)}$ stemmen met elkaar overeen in een transformatie door weerkeerige voerstralen met U tot centrum en $UC_1^u \,.\, UC_2$ tot positieve macht en in een transformatie door weer-

keerige voerstralen met I tot centrum en $IC_1^i \,.\, IC_2$ tot negatieve macht. De met elkaar overeenkomende punten, P_1^u en P_2^u in het eerste en P_1^i en P_2^i in het tweede geval, noemt men *antihomoloog*. En de beide in deze stelling voorkomende transformaties, waardoor de bolruimten $B_n^{(1)}$ en $B_n^{(2)}$ in elkaar overgaan zullen verder kortheidshalve door de symbolen $U(1,2)$ en $I(1,2)$ aangeduid worden."

„Elke bolruimte B^n door een paar antihomologe punten P_1 en P_2 van $B_n^{(1)}$ en $B_n^{(2)}$ snijdt deze bolruimten onder gelijke hoeken. Raakt de bolruimte B_n door P_1 en P_2 in P_1 de bolruimte $B_n^{(1)}$ aan, dan zal zij in P_2 de bolruimte $B_n^{(2)}$ aanraken. En deze aanrakingen zullen gelijksoortig zijn of niet, naarmate U of I het centrum der antihomologe verwantschap is."

In verbinding met de algemeene stelling omtrent de ligging der gelijkvormigheidspunten vormen de tweede en derde dezer drie eenvoudige stellingen den grondslag eener methode tot oplossing van het vraagstuk een bolruimte B^n te construeeren, die $n+1$ willekeurig in R_n gegeven bolruimten $B_n^{(1)}, B_n^{(2)}, \ldots B_n^{(n+1)}$ aanraakt. Zoo als onmiddellijk blijken zal, beantwoordt aan elke der 2^n ruimten R^{n-1} door $(n+1)_2$ gelijkvormigheidspunten een paar aanrakende bolruimten B_n en is de aanraking van een dezer bolruimten met $B_n^{(p)}$ en $B_n^{(q)}$ gelijksoortig of niet, naarmate de gekozen ruimte R_{n-1} van de gelijkvormigheidspunten $U_{p,q}$, $I_{p,q}$ van $B_n^{(p)}$ en $B_n^{(q)}$ het eerste of het tweede bevat. Dus is 2^{n+1} het aantal der theoretische oplossingen. En wijst men uitwendige aanraking door het teeken $+$, inwendige aanraking door het teeken $-$ aan, dan zijn de 2^n paren van oplossingen aangewezen door de paren van elkaar geheel tegenovergestelde teekencombinaties der uit $n+1$ termen bestaande reeks

$$\pm \;\pm\; \pm \;\cdots\cdots\; \pm,$$

waarbij de twee oplossingen van een zelfde paar òf in alle teekens met elkaar overeenstemmen, òf in alle teekens van elkaar verschillen.

De constructie der rakende bolruimten bewijst het boven beweerde omtrent het aantal der oplossingen en haar verband met de 2^n ruimten R_{n-1}. We geven ze hier — om breedsprakigheid te vermijden —

voor het geval $n = 4$ in een vorm, waarbij ze zich onmiddellijk op het geval van een willekeurige n laat overdragen. Ze luidt:

a. „Zijn in R_4 de bolruimten $B_4^{(1)}, B_4^{(2)}, \ldots B_4^{(5)}$ willekeurig gegeven, is d_{123}^{45} de ruimte door de punten

$$U_{12}, U_{13}, U_{23}, U_{45}, I_{14}, I_{24}, I_{34}, I_{15}, I_{25}, I_{35}$$

en P_1 een geheel willekeurig punt van $B_4^{(1)}$, zoo bepale men de antihomologe punten P_2, P_3, P_4, P_5 van P_1 in de transformaties $U(1, 2)$, $U(1, 3)$, $I(1, 4)$, $I(1, 5)$ en de bolruimte B_4 (P) door de vijf punten P_1, P_2, P_3, P_4, P_5."

b. Is ε_1 het snijvlak van d_{123}^{45} met de machtruimte van $B_4^{(1)}$ en $B_4(P)$, zoo brenge men door ε_1 de twee raakruimten aan $B_4^{(1)}$ aan en duide met Q_1 en Q_1' de raakpunten aan."

c. Eindelijk bepale men de puntenparen (Q_2, Q_2'), (Q_3, Q_3'), (Q_4, Q_4'), (Q_5, Q_5'), die antihomoloog zijn met (Q_1, Q_1') in de transformaties $U(1, 2)$, $U(1, 3)$, $I(1, 4)$, $I(1, 5)$ en de bolruimten $B_4(Q)$ en $B_4(Q')$ gaande door de puntenvijftallen $Q_1, Q_2, \ldots Q_5$ en $Q_1', Q_2', \ldots Q_5'$. Deze bolruimten $B_4(Q)$ en $B_4(Q')$ vormen een der 2^n paren oplossingen van het vraagstuk."

Het bewijs van deze constructie is eenvoudig. Bij beweging van P_1 over $B_4^{(1)}$ blijft de macht van elk der tien in d_{123}^{45} gelegen gelijkvormigheidspunten met betrekking tot de bolruimte $B_4(P)$ onveranderd; derhalve vormen de bolruimten $B_4(P)$, die mogelijk zijn, een bundel met d_{123}^{45} tot gemeenschappelijke machtruimte en is ε_1 een gemeenschappelijk machtvlak van $B_4^{(1)}$ met elk der bolruimten $B_4(P)$ diens bundels. Kiest men nu voor P een der beide raakpunten Q of Q' van $B_4^{(1)}$ met een ruimte door ε_1, dan moet deze raakruimte eveneens in hetzelfde punt de door dit punt gaande bolruimte $B_4(Q)$ of $B_4(Q')$ aanraken, enz.

4. We komen nu tot het eerste gedeelte van ons eigenlijk onderzoek betreffende het stelsel der bolruimten B_n, die n willekeurig in R_n gegeven bolruimten $B_n(M_k, r_k)$, $(k = 1, 2, \ldots n)$ aanraken, en brengen, den voor onze ruimte door Reye aangewezen weg volgend, het algemeene geval tot een meer eenvoudig geval terug, waarin

de middelpunten M_k der n bolruimten, die aangeraakt moeten worden, in een ruimte R_{n-2} liggen.

De middelpunten M_k der n gegeven bolruimten $B_n(M_k, r_k)$ bepalen een ruimte R_{n-1}, die deze bolruimten volgens „groote bolruimten" $B_{n-1}(M_k, r_k)$ en dus loodrecht snijdt. Zij O het machtpunt van deze n bolruimten B_{n-1} en r^2 de voorloopig positief onderstelde macht van dit punt met betrekking tot de bolruimten B_{n-1}. Dan snijdt de in R_{n-1} liggende bolruimte $B_{n-1}(O, r)$ de n bolruimten $B_{n-1}(M_k, r_k)$ en dus ook de n bolruimten $B_n(M_k, r_k)$ loodrecht. Derhalve doet een transformatie door weerkeerige voerstralen met een willekeurig punt O' van het oppervlak der bolruimte $B_{n-1}(O, r)$ als centrum de n gegeven bolruimten $B_n(M_k, r_k)$ en de haar loodrecht snijdende bolruimte $B_{n-1}(O, r)$ overgaan in n nieuwe bolruimten B'_n en een haar loodrecht snijdende ruimte R_{n-2}. Dit bijzondere geval, waarbij de middelpunten M'_k der n bolruimten, die aangeraakt moeten worden, in een ruimte R_{n-2} liggen, zal eerst behandeld worden.

5. Is B''_n een bolruimte, die de n nieuwe bolruimten B'_n aanraakt, dan zal deze bolruimte B''_n bij draaiing om de ruimte R_{n-2} door de n middelpunten M'_k in elken stand de n bolruimten B'_n aanraken en dus een enkelvoudig oneindige reeks van aanrakende bolruimten vormen. In een willekeurige ruimte R_{n-1} door de asruimte R_{n-2} vindt men volgens de boven verkregen uitkomsten 2^{n-1} paren van bolruimten B''_{n-1}, die de in R_{n-1} liggende groote bolruimten B'_{n-1} van de n bolruimten B'_n aanraken, en elk dezer paren bestaat hier uit den aard der zaak uit twee bolruimten B''_{n-1}, die met betrekking tot R_{n-2} symmetrisch liggen. Daar elk dier paren bij draaiing tot een enkelvoudig oneindige reeks voert, zijn er 2^{n-1} zulke reeksen. De bolruimten van elk dier reeksen worden — vergelijk mijn vorige mededeeling op blz. 489 — door een n-dimensionalen torus $T_{n,1}$ omhuld; haar middelpunten liggen op een cirkel. En beperkt men zich tot een der 2^{n-1} reeksen, dan kan men het stelsel der n aangeraakte bolruimten B'_n uitbreiden tot een $n-2$-voudig oneindige reeks door zich alle bolruimten voor te stellen, die uit de punten van R_{n-2} zoo beschreven worden, dat zij een der bolruimten van de enkelvoudig oneindige reeks en dus ook alle bolruimten dier reeks aanraken.

6. Bepalen we ons nu verder tot een enkele der 2^{n-1} enkelvoudig oneindige reeksen, dan hebben we dus twee stelsels van bolruimten gevonden, die de merkwaardige eigenschap bezitten, dat elke bolruimte van het eene stelsel elke bolruimte van het andere stelsel aanraakt. Van deze beide stelsels is het eene een enkelvoudig oneindige

reeks van even groote bolruimten met een cirkel $C(M_0, r_0)$, die M_0 en en r_0 tot middelpunt en straal hebben en in het vlak ε_0 liggen mag, tot meetkundige plaats van middelpunten, terwijl het andere een n—2-voudig oneindige reeks is met de ruimte R_{n-2} loodrecht in M_0 op ε_0 tot meetkundige plaats van middelpunten. Hoe vervormen zich deze beide stelsels, als we op beide — om weer tot onze n gegeven bolruimten B_n terug te keeren — de transformatie door weerkeerige voerstralen met O' tot centrum en de boven gebruikte macht opnieuw toepassen?

De beantwoording dezer vraag wordt gemakkelijk gemaakt door de opmerking, dat de n-dimensionale figuur, bestaande uit de beide stelsels S'_1, S'_{n-2} en hun omvormingen S_1, S_{n-2}, een symmetrievlak bezit, het vlak σ door M_0, O' en de projectie O'' van O' op R_{n-2}. Dit vlak σ, dat het vlak van teekening vormt van fig. 2, heeft met ε_0 de met $O'O''$ evenwijdige middellijn m' van den cirkel $C(M_0, r_0)$ gemeen en staat volgens die lijn m' loodrecht op ε_0; dus is het symmetrievlak voor S'_1. Verder heeft het met R_{n-2} de lijn M_0O'' gemeen en staat het volgens die lijn a loodrecht op R_{n-2}; dus is het ook symmetrievlak voor S'_{n-2}. En als het symmetrievlak is voor S'_1 en S'_{n-2}, dan is het dit ook voor S_1 en S_{n-2}, omdat het het centrum O' der transformatie bevat.

We bewijzen nu vooreerst, dat de middelpunten van de bolruimten van S_1 in een kegelsnee liggen. Daartoe beschouwen we in het symmetrievlak σ (fig. 2) de snijpunten M', M'' met den cirkel $C(M_0, r_0)$, den cirkel van doorsnee $C(M_1, r_1)$ met de bolruimte $B''_n(M_1, r_1)$ van S'_1 en het punt O van de lijn $M'O'$, waarvoor $M'O'.M'O = r_1^2$ is. Dan is het punt A van a, dat van O' en $\overline{O}$ even ver verwijderd is, het middelpunt van een bol $B_3(A, AO')$ met AO' tot straal, die $B''_n(M', r')$ en dus ook alle bolruimten B''_n der enkelvoudig oneindige reeks loodrecht snijdt. Deze bol gaat door de transformatie door weerkeerige voerstralen met O' tot centrum over in een vlak ε loodrecht op $O'A$, dat σ volgens een loodrecht op $O'A$ staande lijn m snijdt; dit vlak ε moet de middelpunten der bolruimten van S_1 bevatten, daar het al die bolruimten loodrecht snijdt. En verder blijft bij de transformatie het middelpunt eener bolruimte op de lijn, die dit punt met het centrum O' der transformatie verbindt; dus moet de scheve kegel met O' tot top en cirkel $C(M_0, r_0)$ tot basis de middelpunten van de bolruimten der reeks S_1 bevatten en is de meetkundige plaats dier middelpunten de kegelsnee van doorsnee van dezen kegel met het vlak ε. Van deze kegelsnee is m een as van symmetrie en zijn de punten M' en M'', die de middelpunten der getransformeerde bolruimten $B''_n(M', r')$, $B''_n(M'', r')$ worden, toppen. Deze

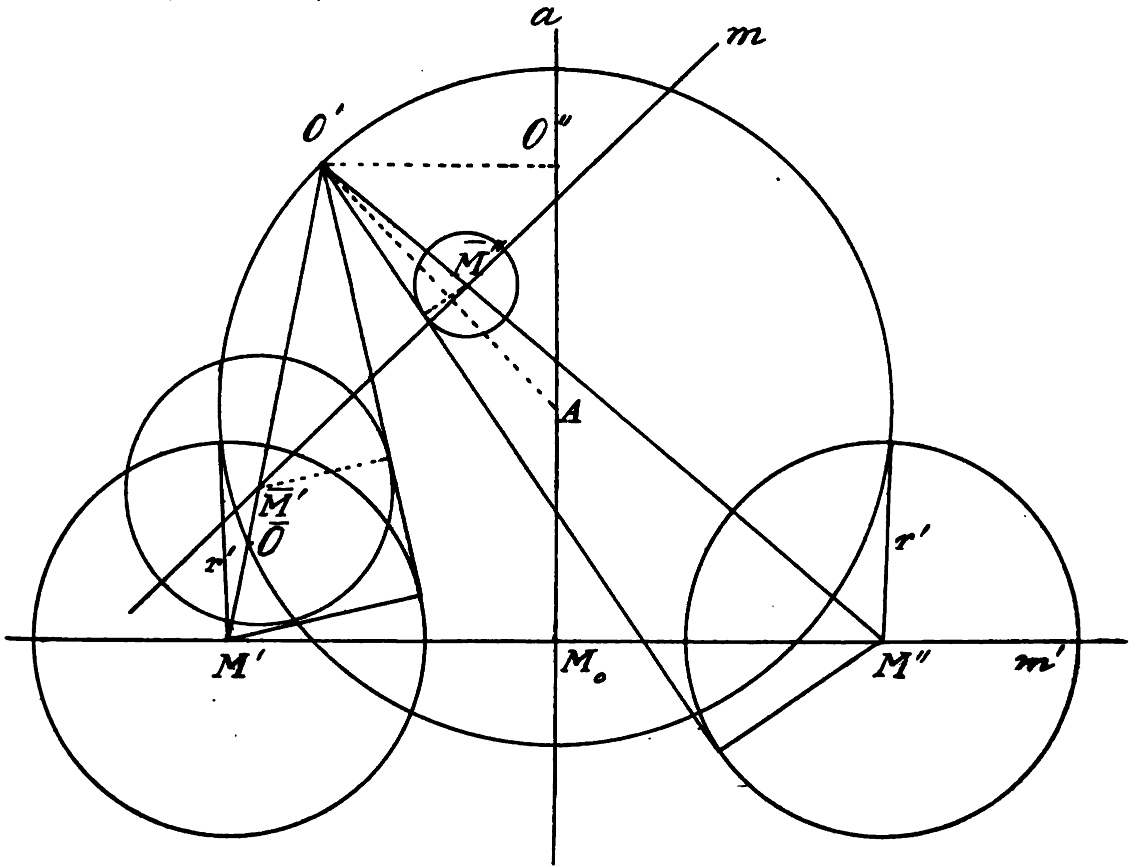


Fig. 2.

kegelsnee is een ellips E, een parabool P of een hyperbool H, naarmate geen, een of twee der bolruimten B''_n van S'_1 door O' gaan, d. w. z. naarmate O' buiten de beide cirkels $C(M', r')$ en $C(M'', r')$, op een dier cirkels, of binnen een dier cirkels ligt. Van deze drie gevallen stelt fig. 2 het eerste voor en dit wordt verder uitsluitend beschouwd.

In deze onderstelling, dat de gevonden kegelsnee een ellips E is, zullen de transformaties $B_n(\overline{M}', r')$ en $B_n(M'', r'')$ van de bolruimten $B''_n(M', r')$ en $B''_n(M'', r')$ iedere bolruimte $B_n(M, \bar{r})$ van het stelsel S_{n-2} op dezelfde wijs aanraken. Uit den driehoek $M\overline{M}'M''$ volgt dan, als we de voerstralen $\overline{M}'\overline{M}$ en $\overline{M}''M$ van M ten opzichte van de vaste punten $\overline{M}'$ en $\overline{M}''$ door u en v voorstellen, de betrekking $u - v = \pm(\bar{r}' - \bar{r}'')$. Dus is de meetkundige plaats der middelpunten van de bolruimten $B_n(\overline{M}, r)$ van het stelsel S_{n-2} de omwentelingsfiguur, die ontstaat, als de hyperbool H met $\overline{M}'$ en $\overline{M}''$ tot brandpunten en $\pm(\bar{r}' - \bar{r}'')$ tot halve bestaanbare as in de ruimte R_{n-1} door R_{n-2} en

O' om m draait. En omdat elke bolruimte B_n van S_1 de twee bolruimten van S_{n-1} aanraakt, die de toppen der hyperbool H tot middelpunten hebben, zijn omgekeerd die toppen der hyperbool H de brandpunten der ellips ε. Dus geldt de stelling:

„De bolruimten B_n', die n willekeurig in R_n gegeven bolruimten B_n aanraken, vormen 2^{n-1} enkelvoudig oneindige reeksen. De bolruimten van een willekeurige dier reeksen hangen hierdoor samen, dat ze een bepaalde bolruimte $B'_n{}^{(0)}$ loodrecht snijden en haar middelpunten op een bepaalde kegelsnee (K') liggen; de bepalende grootheden, bolruimte $B'_n{}^{(0)}$ en kegelsnee (K'), veranderen van reeks tot reeks. Met elke reeks komt als omhullende van haar bolruimten een bepaalde gebogen ruimte van den vierden graad overeen, de n-dimensionale cyclide van DUPIN. En beperkt men zich tot een enkele reeks, dan laat het stelsel der n gegeven bolruimten B_n zich uitbreiden tot een n—2-voudig oneindige reeks van bolruimten B_n, die hierdoor samenhangen, dat ze een andere bolruimte $B_n{}^{(0)}$ loodrecht snijden en haar middelpunten gelegen zijn op het oppervlak eener omwentelingsfiguur ontstaan door wenteling van een kegelsnee (K). Deze twee kegelsneden (K) en (K') liggen in onderling loodrechte vlakken zóó, dat de brandpunten van de eene toppen zijn van de andere en omgekeerd."

7. De toegepaste transformatie door weerkeerige voerstralen wordt onmogelijk in het bestaanbare gebied als de gemeenschappelijke macht van het machtpunt O der n gegeven bolruimten B_n met betrekking tot die bolruimten negatief wordt. In dit geval kan men alvorens te transformeeren de stralen der n gegeven bolruimten zoo met een gemeenschappelijk bedrag verminderen, dat de straal van een dier bolruimten verdwijnt. Dan is de macht van het machtpunt O der nieuwe bollen zeker positief. Door nu met het nieuwe stelsel te opereeren en daarna, als het stelsel S gevonden is, de stralen der bolruimten van S met het aangenomen bedrag te vermeerderen, komt men tot het verlangde doel. Zoo als gemakkelijk blijkt, kan men zelfs de stralen van eenige der gegeven bolruimten met den straal der bolruimte, die punt-bolruimte worden gaat, vermeerderen, mits men de reeks der rakende bolruimten hiermee overeenkomstig kieze.

8. Zijn er ook niet-lineaire stelsels S_k en S_{n-k-1} van bolruimten B_n, respectievelijk k-voudig en n—k—1-voudig oneindig, in R_n zoo gelegen, dat elke bolruimte van het eene stelsel alle bolruimten van het andere aanraakt?

Deze vraag moet, zoo als we hier stelkundig zullen aantoonen, bevestigend beantwoord worden.

Staan in een ruimte R_{n-1} van R_n de ruimten R_k en R_{n-k-1}, die slechts het punt O met elkaar gemeen hebben, in dit punt loodrecht op elkaar, is OP de loodlijn in O op R_{n-1}, OQ een willekeurige lijn door O in R_k, OR een willekeurige lijn door O in R_{n-k-1} en neemt men (fig. 3) in de vlakken OPQ en OPR een ellips (E) met de halve assen $OA = a$, $OB = b$ en een hyperbool (H) met de halve assen $OC = c = \sqrt{a^2 - b^2}$, $OD = b$ aan, dan ontstaan door wenteling van (E) om OP in de ruimte $R_{k+1} = (OP, R_k)$ — waarbij ieder punt een bolruimte B_k beschrijft — een kwadratische omwentelingsruimte $O^{(2)}_{k+1}$, door wenteling van (H) om OP in de ruimte $R_{n-k} = (OP, R_{n-k-1})$ — waarbij ieder punt een bolruimte B_{n-k-1}

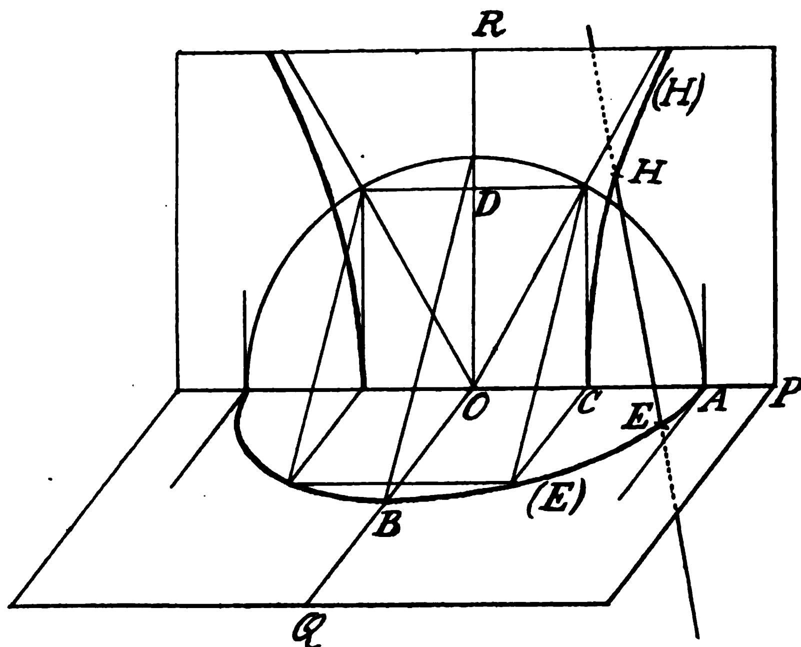


Fig. 3.

beschrijft — een kwadratische omwentelingsruimte $O^{(2)}_{n-k}$. Zijn nu E en H willekeurig gekozen punten dier omwentelingsfiguren, dan kan de afstand EH gemakkelijk berekend worden. Gebruikt men namelijk een rechthoekig coördinatenstelsel met O tot oorsprong, OP tot as OX_1, het vlak OPE tot vlak OX_1X_2, het vlak OPH tot vlak OX_1X_3, dan zijn de coördinaten van de punten E en H

$E \ldots\ldots x_1 = a \cos \varphi, \quad x_2 = b \sin \varphi, \quad x_3 = 0 \quad , \quad x_4 = 0, \ldots, x_n = 0,$

$H \ldots\ldots x_1 = c \sec \psi, \quad x_2 = 0 \quad , \quad x_3 = b \operatorname{tg} \psi, \quad x_4 = 0, \ldots, x_n = 0$

en vindt men

$$EH = a \sec \psi - c \cos \varphi$$

Hieruit volgt, dat de bolruimten $B_n(E, c\cos\varphi + \varrho)$ en $B_n(H, a\sec\psi + \varrho)$, waarbij ϱ een willekeurige constante voorstelt, elkaar aanraken en deze aanraking een inwendige of een uitwendige is, naarmate $c \cos \varphi + \varrho$ en $a \sec \psi + \varrho$ al dan niet hetzelfde teeken hebben. Dus geldt de stelling:

„Beschrijft men uit elk punt E van $O^{(2)}_{k+1}$ met $a \cos \varphi$ tot x_1 een bolruimte $B_n(E, c \cos \varphi + \varrho)$ en uit elk punt H van $O^{(2)}_{n-k}$ met $c \sec \psi$ tot x_1 een bolruimte $B_n(H, a \sec \psi + \varrho)$, waarbij ϱ een willekeurige constante voorstelt en φ en ψ alle mogelijke waarden aannemen, dan doet men twee stelsels S_k, S_{n-k-1} van bolruimten B_n ontstaan met de eigenschap, dat elke bolruimte van het eene alle bolruimten van het andere aanraakt".

De beide stelsels van bolruimten worden door een zelfde gebogen ruimte van den vierden graad omhuld. Zijn namelijk van een rechthoekig coördinatenstelsel met O tot oorsprong en OP tot as OX_1 de assen $OX_2, OX_4, OX_5, \ldots OX_{k+2}$ in R_{k+1}, de assen $OX_3, OX_{k+3}, OX_{k+4}, \ldots OX_n$ in R_{n-k} gelegen, dan kunnen de coördinaten van twee willekeurig op $O^{(2)}_{k+1}$ en $O^{(2)}_{n-k}$ liggende punten E en H geschreven worden in den vorm

E	H
$x_1 = a \cos \varphi$	$x_1 = c \sec \psi$
$x_2 = b \sin \varphi \cos \varphi_1$	$x_2 = 0$
$x_3 = 0$	$x_3 = b\, tg\, \psi \cos \psi_1$
$x_4 = b \sin \varphi \sin \varphi_1 \cos \varphi_2$	$x_4 = 0$
$x_5 = b \sin \varphi \sin \varphi_1 \sin \varphi_2 \cos \varphi_3$	$x_5 = 0$
. . . .	. . . .
$x_{k+1} = b \sin \varphi \sin \varphi_1 \sin \varphi_2 \ldots \sin \varphi_{k-2} \cos \varphi_{k-1}$	$x_{k+1} = 0$
$x_{k+2} = b \sin \varphi \sin \varphi_1 \sin \varphi_2 \ldots \sin \varphi_{k-2} \sin \varphi_{k-1}$	$x_{k+2} = 0$
$x_{k+3} = 0$	$x_{k+3} = b\, tg\, \psi \sin \psi_1 \cos \psi_2$
$x_{k+4} = 0$	$x_{k+4} = b\, tg\, \psi \sin \psi_1 \sin \psi_2 \cos \psi_3$
. . . .	. . . .
$x_{n-1} = 0$	$x_{n-1} = b\, tg\, \psi \sin \psi_1 \sin \psi_2 \ldots \sin \psi_{n-k-3} \cos \psi_{n-k-2}$
$x_n = 0$	$x_n = b\, tg\, \psi \sin \psi_1 \sin \psi_2 \ldots \sin \psi_{n-k-3} \sin \psi_{n-k-2}$

en dan is

$$(x_1 - a\cos\varphi)^2 + (x_2 - b\sin\varphi\cos\varphi_1)^2 + x_3^2 + (x_4 - b\sin\varphi\sin\varphi_1\cos\varphi_2)^2 + \dots$$
$$+ (x_{k+2} - b\sin\varphi\sin\varphi_1\sin\varphi_2\dots\sin\varphi_{k-2}\sin\varphi_{k-1})^2 + x^2_{k+3} + \dots + x_n^2 =$$
$$= (c\cos\varphi + \varrho)^2$$

de vergelijking der bolruimte $B_n(E, c\cos\varphi + \varrho)$. Schrijft men deze vergelijking in den vorm

$$\sum_{i=1}^{n} x_i^2 + b^2 - \varrho^2 =$$
$$= 2\{ax_1\cos\varphi + b\sin\varphi\,[x_2\cos\varphi_1 + x_4\sin\varphi_1\cos\varphi_2 + \dots + x_{k+2}\sin\varphi_1\dots\sin\varphi_{k-1}]\}$$

en daaronder de k vergelijkingen, die door differentiatie naar $\varphi, \varphi_1, \dots \varphi_{k-1}$ uit haar ontstaan, dan geeft optelling der $k+1$ vergelijkingen, nadat men ze in het vierkant gebracht heeft

$$\left(\sum_{i=1}^{n} x_i^2 + b^2 - \varrho^2\right)^2 = 4[(ax_1 + c\varrho)^2 + b^2(x_2^2 + \sum_{i=4}^{k+2} x_i^2)]\,. \quad . \quad (1)$$

En deze zelfde vergelijking verkrijgt men in de gedaante

$$\left(\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - b^2 - \varrho^2\right)^2 = 4[(cx_1 + a\varrho)^2 - b^2(x_3^2 + \sum_{i=k+3}^{n} x_i^2)],$$

als men de bolruimten van het stelsel S_{n-k-1} beschouwt.

9. Voor een veranderlijken parameter ϱ stelt vergelijking 1) een stelsel van evenwijdige n-dimensionale cycliden van DUPIN voor. Hierbij kan men vragen naar de n aantallen, die achtereenvolgens aangeven, hoeveel dier cycliden door een punt gaan of een lijn, een vlak, een ruimte, enz. aanraken. Bij dit onderzoek treedt het $k+(n-k-1)$ d. i. $n-1$-voudige stralenstelsel der rechten op den voorgrond, die een willekeurig punt E van $O^{(2)}_{k+1}$ met een willekeurig punt H van $O^{(2)}_{n-k}$ vereenigen; het geval $n=3$ is in een klein opstel vroeger behandeld („*Prace matematyczno-fizyczno*", deel 15, blz. 83—85, 1904). En op het meer algemeene geval gaan we hier niet in.

Wiskunde. — De Heer JAN DE VRIES biedt een mededeeling aan: „*Over een bijzonderen tetraedralen complex.*"

1. Door de vergelijking

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = k^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

wordt een stelsel gelijkvormige ellipsoïden aangewezen.

De normaal in het punt P_1 op de ellipsoïde, welke dit punt

bevat, wordt bepaald door

$$\frac{a^2(x-x_1)}{x_1} = \frac{b^2(y-y_1)}{y_1} = \frac{c^2(z-z_1)}{z_1},$$

of ook door

$$x = \frac{a^2+u}{a^2}x_1\ ,\quad y = \frac{b^2+u}{b^2}y_1\ ,\quad z = \frac{c^2+u}{c^2}z_1\ .\ .\ .\ \ (2)$$

Voor hare orthogonale stralencoördinaten, d. z. de grootheden

$$p_1 = x-x'\ ,\quad p_2 = y-y'\ ,\quad p_3 = z-z'\ ,$$
$$p_4 = yz'-zy'\ ,\quad p_5 = zx'-xz'\ ,\quad p_6 = xy'-yx'\ ,$$

vinden wij

$$p_1 = \frac{u'-u}{a^2}x_1 \text{ enz.}\quad p_4 = \frac{(b^2-c^2)(u'-u)}{b^2c^2}y_1 z_1 \text{ enz.}$$

Hieruit volgt, dat de ∞^3 normalen van het stelsel ellipsoïden een quadratischen complex vormen met de vergelijking

$$a^2 p_1 p_4 + b^2 p_2 p_5 + c^2 p_3 p_6 = 0.\ .\ .\ .\ .\ .\ \ (3)$$

2. Voor de doorgangen der normaal met XOZ en YOZ heeft men achtereenvolgens $u'' = -b^2$ en $u' = -a^2$, dus

$$z'' = \frac{c^2-b^2}{c^2}z_1 \quad \text{en} \quad z' = \frac{c^2-a^2}{c^2}z_1.$$

Nu volgt uit

$$z'' : z' = (c^2-b^2) : (c^2-a^2)$$

dat de complex kan opgebouwd worden uit ∞^1 lineaire congruenties, waarvan de richtlijnen twee in XOZ en YOZ gelegen projectieve bundels van evenwijdige stralen vormen, welke de richtingen OX en OY hebben. De complex is dus *tetraedraal* en heeft tot *hoofdpunten* O en de oneindig ver op de assen gelegen punten X_∞, Y_∞, Z_∞.

De doorgang van den complexstraal met XOY is bepaald door $u''' = -c^2$. Merkt men op, dat de parameter u evenredig is met den afstand van het door hem aangewezen punt P tot het punt P_1, dan ziet men, dat uit

$$\frac{u'''-u'}{u'''-u''} = \frac{a^2-c^2}{b^2-c^2}$$

de kenmerkende dubbelverhouding van den complex wordt verkregen, n.l.

$$(P'\,P''\,P'''\,P^\infty) = (a^2-c^2) : (b^2-c^2).$$

3. De voetpunten P_1 der uit het punt P_0 getrokken normalen liggen blijkbaar op de kubische kromme

$$x = \frac{a^2x_0}{a^2+v},\ y = \frac{b^2y_0}{b^2+v},\ z = \frac{c^2z_0}{c^2+v},\ .\ .\ .\ .\ .\ \ (4)$$

welke door de punten P_0, O, X_∞, Y_∞, Z_∞ gaat ($v=0, \infty, -a^2, -b^2, -c^2$), dus een orthogonale kubische hyperbool ω^3 is. Elk van haar punten P_1 bepaalt een ellipsoïde, waarvoor P_1P_0 de normaal in P_1 is.

Door een gegeven punt P_1 gaan ∞^1 krommen ω^3; hun *„nulpunten"* P_0 worden aangewezen door

$$a^2x_0 = (a^2+u)x_1\,,\ b^2y_0 = (b^2+u)y_1\,,\ c^2v_0 = (c^2+u)z_1\,, \quad . \ (5)$$

en liggen dus op de normaal, welke P_1 tot voetpunt heeft.

Deze krommen zijn allen gelegen op het oppervlak, dat bepaald wordt door de vergelijkingen

$$x = \frac{(a^2+u)x_1}{a^2+v},\ y = \frac{(b^2+u)y_1}{b^2+v},\ z = \frac{(c^2+u)z_1}{c^2+v}, \quad . \ . \ . \ (6)$$

of ook door de hieruit door eliminatie van u en v verkregen vergelijking

$$\begin{vmatrix} a^2(x-x_1) & x & x_1 \\ b^2(y-y_1) & y & y_1 \\ c^2(z-z_1) & z & z_1 \end{vmatrix} = 0 \quad . \ . \ . \ . \ . \ (7)$$

Dezelfde vergelijking vindt men uit (3) als men de stralencoördinaten in de puntencoördinaten uitdrukt. *De meetkundige plaats der krommen ω^3, welke door P_1 gaan, is dus de complexkegel van P_1.*

In overeenstemming hiermede vindt men uit (6) voor $v=$ const. een rechte door P_1, terwijl $u=$ const. een kromme ω^3 door P_1 aanwijst.

4. Uit het voorgaande volgt, dat alle bisecanten van een kromme ω^3 stralen van den complex zijn. Dit wordt nader bevestigd door de berekening van de stralencoördinaten der bisecante (v, v'). Men vindt uit (4)

$$p_1 = \frac{a^2x_0(v'-v)}{(a^2+v)(a^2+v')},\ \text{enz.}$$

$$p_4 = \frac{b^2c^2y_0z_0(b^2-c^2)(v'-v)}{(b^2+v)(c^2+v)(b^2+v')(c^2+v')},\ \text{enz.}$$

waaruit gereedelijk volgt

$$a^2p_1p_4 + b^2p_2p_5 + c^2p_3p_6 = 0.$$

5. De coördinaatvlakken en het vlak in het oneindige zijn de hoofdvlakken van den complex. De complexkegel van een in een hoofdvlak gelegen punt moet ontaarden.

Inderdaad vindt men uit (7) voor $z_1 = 0$ de vlakken $z=0$ en

$$(a^2-c^2)\,y_1x - (b^2-c^2)\,x_1y = (a^2-b^2)\,x_1y_1 \quad . \ . \ . \ . \ (8)$$

In verband hiermede bestaat de kromme ω^3 nu uit de hyperbool

$$z=0, \quad (a^2-b^2)\,xy + b^2y_1x - a^2x_1y = 0 \quad . \ . \ . \ . \ (9)$$

en de door haar gesneden rechte

$$(a^2-c^2)x = a^2x_1 \quad , \quad (b^2-c^2)y = b^2y_1, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

welke in het vlak (8) ligt.

Vervangt men in (7) x_1, y_1, z_1 door $\lambda\varrho, \mu\varrho, \nu\varrho$ en herleidt daarna tot den vorm

$$a^2\left(\frac{x}{\varrho}-\lambda\right)(\nu y-\mu z)+b^2\left(\frac{y}{\varrho}-\mu\right)(\lambda z-\nu x)+c^2\left(\frac{z}{\varrho}-\nu\right)(\mu x-\lambda y)=0,$$

dan levert $\varrho = \infty$ de vergelijking

$$(a^2-b^2)\lambda\mu z+(b^2-c^2)\mu\nu x+(c^2-a^2)\nu\lambda y=0, \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

welke het vlak voorstelt, dat de normalen met de richting (λ, μ, ν) bevat. De voetpunten dezer normalen liggen blijkbaar op de rechte

$$x : \lambda a^2 = y : \mu b^2 = z : \nu c^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

6. Wij bepalen de poollijn van de normaal n_1, die P_1 tot voetpunt heeft, met betrekking tot de ellipsoïde (k_0).

Voor een willekeurig punt P' dier normaal vinden we het poolvlak

$$\sum_3 \frac{a^2+u'}{a^4}x_1x = k_0^2.$$

Voor alle waarden van u' gaat dit vlak door de snijlijn der vlakken

$$\frac{x_1x}{a^2}+\frac{y_1y}{b^2}+\frac{z_1z}{c^2}=k_0^2, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

$$\frac{x_1x}{a^4}+\frac{y_1y}{b^4}+\frac{z_1z}{c^4}=0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Deze snijlijn is de gevraagde poollijn. Bij verandering van k_0 verplaatst ze zich blijkbaar evenwijdig aan zichzelf.

Uit (13) en (14) vindt men de vergelijking

$$\frac{(a^2-b^2)\,y_1y}{b^4}+\frac{(a^2-c^2)\,z_1z}{c^4}=k_0^2,$$

welke identiek wordt met de vergelijking

$$\frac{b^2y}{y_2}-\frac{c^2z}{z_2}=b^2-c^2$$

van een projecteerend vlak der normaal n_2 met voetpunt P_2, als voldaan is aan de voorwaarden

$$\frac{(a^2-b^2)\,y_1}{k_0^2b^4}=\frac{b^2}{(b^2-c^2)\,y_2}\,,\quad \frac{(a^2-c^2)\,z_1}{k_0^2c^4}=\frac{-c^2}{(b^2-c^2)\,z_2}\,.$$

Hieruit kunnen wij opmaken, dat de poolrechte der normaal n_1 ten opzichte van het oppervlak (k_0) weer een normaal n_2 is; de voetpunten P_1 en P_2 zijn aan elkaar toegevoegd door de involutorische betrekkingen

$$x_1\, x_2 = a^6\, k_0^2 : (a^2-b^2)\,(a^2-c^2),$$
$$y_1\, y_2 = b^6\, k_0^2 : (b^2-a^2)\,(b^2-c^2),$$
$$z_1\, z_2 = c^6\, k_0^2 : (c^2-a^2)\,(c^2-b^2).$$

Door polarisatie met betrekking tot elke der ellipsoïden wordt de complex dus in zich zelf omgezet. Dit strookt met een bekende eigenschap van den tetraedralen complex.

7. De voetpunten der normalen zijn dan in een involutorische quadratische verwantschap gerangschikt, welke een rechte omzet in een kubische ruimtekromme, dus den tetraedralen complex in een complex van kubische ruimtekrommen, welke alle door de punten $O, X_\infty, Y_\infty, Z_\infty$ gaan.

Beschouwen wij in het algemeen de quadratische transformatie

$$xx' = \alpha^2 \;,\quad yy' = \beta^2 \;,\quad zz' = \gamma^2 \;. \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (15)$$

Zij vervangt den door (2) aangewezen complexstraal door de kubische kromme

$$x' = \frac{a^2\, \alpha^2}{(a^2+u)\, x_1} \;,\quad y' = \frac{b^2\, \beta^2}{(b^2+u)\, y_1} \;,\quad z' = \frac{c^2\, \gamma^2}{(c^2+u)\, z_1} \,.$$

Stelt men nog

$$\frac{\alpha^2}{x_1} = x_0 \;,\quad \frac{\beta^2}{y_1} = y_0 \;,\quad \frac{\gamma^2}{z_1} = z_0 \;, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (16)$$

dan wordt deze kromme aangewezen door

$$x' = \frac{a^2 x_0}{a^2+u} \;,\quad y' = \frac{b^2 y_0}{b^2+u} \;,\quad z' = \frac{c^2 z_0}{c^2+u} \,.$$

Zij is dus de kromme ω^3 behoorende bij het *„nulpunt”* P_0, dat in de transformatie met het voetpunt P_1 der normaal overeenkomt.

De normalencomplex wordt derhalve omgezet in den complex der krommen ω^3.

In verband hiermede gaat de complexkegel van P_1 over in de meetkundige plaats der krommen ω^3, welke het punt P_0 bevatten, dus (§ 3) in den complexkegel van P_0. Inderdaad verandert de vergelijking (7) niet van vorm als men de betrekkingen (15) en (16) toepast.

8. Wordt de top van den complexkegel verplaatst over de rechte l, voorgesteld door

$$x = \frac{\lambda_1\, x_1 + \lambda_2\, x_2}{\lambda_1 + \lambda_2} \;,\quad y = \frac{\lambda_1\, y_1 + \lambda_2\, y_2}{\lambda_1 + \lambda_2} \;,\quad z = \frac{\lambda_1\, z_1 + \lambda_2\, z_2}{\lambda_1 + \lambda_2},$$

dan vormen de kegels een stelsel met index twee, voorgesteld door

$$\lambda_1^2\, U_1 + 2\, \lambda_1\, \lambda_2\, U_{12} + \lambda_2^2\, U_2 = 0,$$

waar

$$U_1 = \sum_3 a^2 (x - x_1)(z_1 y - y_1 z) \quad , \quad U_2 = \sum_3 a^2 (x - x_2)(z_2 y - y_2 z),$$

$$2\, U_{12} = \sum_3 a^2 \{(x - x_2)(z_1 y - y_1 z) + (x - x_1)(z_2 y - y_2 z)\}.$$

De omhullende van dit stelsel, tevens meetkundige plaats der complexkegelsneden, welke l tot koorde hebben, heeft tot vergelijking

$$U \equiv U_1 U_2 - U^2_{12} = 0.$$

De acht dubbelpunten, welke dit biquadratische *complexoppervlak* moet bezitten, zijn de snijpunten der oppervlakken

$$U_1 = 0 \ , \quad U_{12} = 0 \ , \quad U_2 = 0 \ .$$

Immers, men heeft

$$\frac{\partial U}{\partial x} = U_1 \frac{\partial U_2}{\partial x} + U_2 \frac{\partial U_1}{\partial x} - 2 U_{12} \frac{\partial U_{12}}{\partial x},$$

zoodat $\frac{\partial U}{\partial x}$ voor elk dier acht snijpunten verdwijnt.

Tot deze dubbelpunten behooren blijkbaar de punten $O, X_\infty, Y_\infty, Z_\infty$; de overige vier veranderen van plaats met de rechte l.

Dat l dubbelrechte van het complexoppervlak is, blijkt terstond door de substitutie $x = x_1 + \lambda\rho$, $y = y_1 + \mu\rho$, $z = z_1 + \nu\rho$; wegens $z_1 y - y_1 z = \rho\, (\mu z_1 - \nu y_1)$ verkrijgt U dan den factor ρ^2.

Wiskunde. — De Heer Jan de Vries biedt een mededeeling aan: *„Over een groep van stralencomplexen met rationale complexkegels."*

§ 1. In een mededeeling, opgenomen in het Zittingsverslag van 24 April 1903 [1]), heb ik een groep van stralencomplexen behandeld, welke de eigenschap bezitten, dat de complexkegel van een willekeurig punt rationaal is. In het volgende zal een tweede groep, met dezelfde eigenaardigheid, aangewezen worden.

Wij beschouwen een waaier (s) met top S, in het vlak σ, en, in een tweede vlak τ, een stralenstelsel $[t]$ met index n (dus het stelsel der raaklijnen van een rationale kromme τ_n) en onderstellen, dat de stralen t projectief zijn toegevoegd aan de stralen s. De transversalen van homologe stralen vormen dan een complex, die onderzocht zal worden.

Uit een willekeurig punt P wordt de waaier (S, σ) op het vlak τ geprojecteerd in een waaier (S', τ), die projectief is met $[t]_n$. Deze

---

1) „Over stralencomplexen, welke met een rationale ruimtekromme samenhangen," XI, 762—767.

beide stralenstelsels brengen een kromme van den $(n+1)^{en}$ graad voort, welke in S' een n-voudig punt heeft; immers op een willekeurigen straal s' door S' ligt, buiten S', het snijpunt van s' met den overeenkomstigen straal t; op de stralen s', die toegevoegd zijn aan de n stralen t, welke door S' gaan, valt dit snijpunt in S', zoodat de meetkundige plaats van het punt (s', t) n maal door S' moet gaan; de kromme is derhalve van den graad $(n+1)$.

De complexkegel (P) is van den $(n+1)^{en}$ graad en de klasse $2n$, en heeft een n-voudige ribbe PS.

§ 2. Als het punt S' op de omhullende τ_n ligt, vallen twee van de n stralen t, die door S' gaan, samen, dus ook twee der raakvlakken door PS aan den kegel (P).

De meetkundige plaats der punten P, waarvoor twee raakvlakken door de n-voudige ribbe van den complexkegel samenvallen, is het kegelvlak Σ van den graad $2(n-1)$, dat de omhullende τ_n uit S projecteert.

De $3(n-2)$ keerribben van Σ bevatten de punten P, waarvoor drie der raakvlakken van (P) langs de n-voudige ribbe samenvallen. De $2(n-2)(n-3)$ dubbelribben van Σ vormen de meetkundige plaats der punten P, waarvoor twee paren van raakvlakken van P, langs PS, samenvallen.

De kegel Σ is een bestanddeel van het *singuliere oppervlak* van den complex; de overige bestanddeelen zijn platte vlakken.

Daartoe behoort vooreerst het vlak σ. Elke rechte van σ wordt door n stralen t gesneden, is dus n maal als complexstraal te beschouwen. Bijgevolg is σ een *n-voudig hoofdvlak*. In verband hiermede ontaardt de complexkegel van een in σ aangenomen punt P in n met σ samenvallende vlakken en in het vlak door P en de rechte t, welke met den door P bepaalden straal s overeenkomt.

Daarentegen is τ *enkelvoudig hoofdvlak*; immers elke van zijn rechten rust slechts op één straal s. De complexkegel van een in τ gelegen punt P ontaardt in τ en in de n vlakken door P naar de n stralen s overeenkomende met de n door P getrokken rechten t.

Ten slotte zijn er nog $(n+1)$ *hoofdvlakken* γ_k, $(k=1$ tot $n+1)$, die elk twee homologe stralen s, t verbinden. Immers de punten der snijlijn van σ en τ worden door de projectieve stelsels (s) en $[t]_n$ in een verwantschap $(1, n)$ gerangschikt; in elke der $(n+1)$ coïncidenties C_k komen twee homologe stralen samen. In verband hiermede ontaardt de complexkegel van een in een dezer hoofdvlakken aangenomen punt P in het samenstel van dit hoofdvlak met een kegel van den

n^{en} graad; want van de in τ gelegen projectieve stelsels (s') en $[t]_n$ vallen twee homologe stralen samen.

§ 3. De *complexkromme* (π) in het willekeurige vlak π is van de $(n+1)^e$ klasse en heeft de snijlijn $(\sigma\,\pi)$ tot n-voudige raaklijn; zij is dus van den graad $2n$. Haar raakpunten met $(\sigma\,\pi)$ worden op $(\sigma\,\pi)$ ingesneden door de n stralen s, welke overeenkomen met de n stralen t door het punt $(\sigma\,\tau\,\pi)$.

Als π gaat door een der $2(n-1)$ snijpunten van σ met de omhullende τ_n, dan vallen twee der raakpunten van $(\sigma\,\pi)$ samen. Als meetkundige plaats van punten beschouwd, bestaat (π) dan uit een kromme van den $(2n-1)^{en}$ graad en de rechte $(\sigma\,\pi)$.

De vlakken, welke complexkrommen bevatten, waarvoor twee raakpunten der veelvoudige raaklijn samenvallen, vormen $2(n-1)$ *schoven, die hun toppen op de snijlijn van* σ *en* τ *hebben.*

Gaat π door een straal s_1, dan bestaat (π) als omhullende uit een waaier, die zijn top heeft in den doorgang van den homologen straal t_1 en uit den waaier (S, π), waarvan elke straal n maal tot den complex behoort, omdat hij door n stralen t wordt gesneden. Als meetkundige plaats van punten is (π) hier de $2n$ maal te tellen verbindingslijn der waaiertoppen.

Bevat π een straal t_1, dan bestaat de omhullende (π) uit een waaier, die den doorgang S_1 van den homologen straal s_1 tot top heeft, en een kromme van de n^e klasse, waarvoor $(\sigma\,\pi)$ een $(n-1)$-voudige raaklijn is. Als figuur van den graad $2n$ valt (π) uiteen in een kromme van den graad $2(n-1)$, haar $(n-1)$-voudige raaklijn en de raaklijn welke men nog uit S_1 aan haar kan trekken.

Legt men π door een der coïncidenties C_k, dan ontaardt (π), op dezelfde wijze, in een waaier met top C_k en een kromme van de n^e klasse.

De complex bezit een n-voudig hoofdpunt S en $(n+1)$ *enkelvoudige hoofdpunten* C_k.

§ 4. Beschouwen wij thans het *complexoppervlak* A van een willekeurige rechte l, dus de omhullende der complexstralen, welke op l rusten. De stralen in een door l gelegd vlak π omhullen een kromme (π) van den graad $2n$ (§ 3). Is π een der $2n$ raakvlakken door l aan den complexkegel van het op l gelegen punt P, dan vallen twee der uit P naar (π) getrokken raaklijnen samen, zoodat P een punt van (π) is. Elk punt van l behoort dus tot $2n$ complexkrommen; bijgevolg is l een $2n$-voudige rechte van A.

Het complexoppervlak is van den graad $4n$.

In de vlakken, welke l met de hoofdpunten C_k verbinden, ontaardt (π) in een kromme van den graad $2(n-1)$ en twee rechten. Dit geschiedt ook als π door een der n stralen t gaat, welke op l rusten. In het vlak door l en S ontaardt (π) in een $2n$ maal te tellen rechte.

In elk der vlakken, welke l verbinden met de snijpunten van τ_n en σ, bestaat (π) uit een kromme van den graad $(2n-1)$ en een rechte (§ 3).

Op A liggen, behalve de $2n$-voudige rechte en een $2n$-voudig torsale rechte, nog $6n$ enkelvoudige rechten.

Het vlak σ bevat $2(n-1)$ rechten van A en raakt A in de punten van een kromme van den graad $(n+1)$, welke de meetkundige plaats is van de punten, waar de complexkromme (π) haar n-voudige raaklijn $(\sigma\pi)$ aanraakt. Immers, komt met den straal s_0, die op l rust, overeen de straal t_0, die σ in T_0 snijdt, dan valt een der raakpunten der complexkromme van het vlak (lT_0) met σ in den doorgang L_σ van l; bijgevolg liggen de bedoelde raakpunten op een kromme van den $(n+1)^{en}$ graad. Deze kromme wordt voortgebracht door de in een overeenkomst $(1, n)$ gerangschikte waaiers (L_σ) en (S), heeft dus in S een n-voudig punt.

Het vlak τ raakt A volgens een kromme van den $(n+1)^{en}$ graad, welke de meetkundige plaats is van de raakpunten der krommen (π), in vlakken π door l, met de doorgangen $(\pi\tau)$. Deze kromme heeft een n-voudig punt in den doorgang L_τ van l op τ; de raaklijnen in dit veelvoudige punt zijn de doorgangen der vlakken π, welke $(\sigma\tau)$ snijden op de n stralen s, toegevoegd aan de uit L_τ getrokken stralen t.

Het vlak τ heeft verder met A de omhullende τ_n gemeen. Immers, terwijl een punt P der rechte $(\pi\tau)$ in het algemeen n raaklijnen der complexkromme (π) draagt, welke bepaald worden door de stralen s, overeenkomende met de n door P getrokken stralen t, vallen twee dier raaklijnen samen, zoodra P ligt op de omhullende τ_n; dan behoort P evenwel tot de kromme (π), dus tot het complexoppervlak A.

Mikrobiologie. — De Heer M. W. Beijerinck biedt eene mededeeling aan: *"Een obligaat anaerobe gistingssarcine."*

De volgende eenvoudige maar toch nauw luisterende proef, geeft aanleiding tot het ontstaan van een krachtige door een sarcine veroorzaakte gisting, waarin mikroskopisch geen andere mikroben zichtbaar zijn, en die, bij juiste uitvoering een werkelijke reinkultuur der

gistingssarcine kan opleveren. De eenvoud der proefneming is verkregen door vele voorafgaande ondervindingen, die langzamerhand de levensvoorwaarden van de onderzochte mikrobe duidelijk hadden gemaakt, en die ik ten deele gemeenschappelijk met Dr. N. GOSLINGS opgedaan heb.

Bouillon met 3 tot 10 °/₀ glukose, of moutextrakt worden met fosforzuur aangezuurd tot een titer van 8 cc. normaal per 100 cc. kultuurvloeistof, en in een fleschje gebracht, dat daarmede geheel wordt aangevuld. De infektie geschiedt met een *groote hoeveelheid* [1]) opgeslibden tuingrond, waarvan men het zwaarste en grofste gedeelte vooraf heeft verwijderd, maar waarin toch nog zooveel vast materiaal is achtergebleven, dat dit in de kultuurvloeistof bezinkt tot een sliblaag van 5 tot 7 of meer millimeters dikte. De kultuur geschiedt in een thermostaat bij 37° C. Reeds na 12 uur verkeert de vloeistof in een sterke gisting, die 24 tot 36 uren voortduurt, en waarbij een grof schuim de oppervlakte bedekt, dat ontstaat door uit de diepte opstijgende gasblaasjes. Terwijl de vloeistof zelve geheel vrij van mikroben blijft, vertoont het mikroskopische beeld van het bezinksel een prachtige en rijke reinkultuur eener sarcine, waarvan de elementaire cellen meerendeels omstreeks 3.5 μ meten, zoodat de soort tot de grootste bekende vormen behoort, en de veelcellige sarcinepakketten gemakkelijk met het bloote oog zichtbaar zijn. Voor het meerendeel zijn deze kleurloos en doorzichtig en bezitten onregelmatige pakket-kanten. Hier en daar, maar veel minder algemeen ziet men een bruinachtigen, ondoorschijnenden vorm met meer regelmatig kubische pakketten, waarvan de cellen 2 à 2,5 μ meten.

Het schuim, dat op de gistende vloeistof drijft, bestaat uit slijm, waarin het gistingsgas eenigen tijd gevangen blijft. Dit slijm wordt voortgebracht door de buitenzijde der sarcinecellen, wier wand overigens uit celstof bestaat, welke met chloorzink-jodium violet-blauw wordt. Deze reaktie is in 1865 bij de maagsarcine ontdekt door SURINGAR [2]), die op grond daarvan de plantaardige natuur van dit organisme, dat ten volle met den kleincelligen vorm van de gistingssarcine overeenstemt, heeft verdedigd. De grootcellige vorm gelijkt meer op de figuren, welke LINDNER geeft[3]) van zijn *Sarcina maxima*, gevonden, zooals hij het uitdrukt in „Buttersäuremaischen", dat is in wort, waarin spontane boterzuurgisting. Ik ben echter niet overtuigd, dat de beide vormen werkelijk tot twee verschillende

---

1) Met *weinig grond* als infektiemateriaal is de proef onzeker.

2) W. F. R. SURINGAR, De sarcine (*Sarcina ventriculi* GOODSIR), pag. 7, Leeuwarden 1865. Hier vindt men zeer goede afbeeldingen.

3) Mikroskopische Betriebscontrolle in den Gärungsgewerben, 3e Aufl. p. 432, 1901.

soorten van sarcine behooren, want het is welbekend, dat in dit mikroben-geslacht groote morfologische verschillen bij dezelfde soort kunnen voorkomen.

Het gas is een mengsel van omstreeks 75 °/₀ koolzuur met 25 °/₀ waterstof; methaan is daarin niet aanwezig. Er wordt bovendien een vrij groote hoeveelheid zuur gevormd, welke bijvoorbeeld in een voedingsvloeistof met een begintiter van 6 cc. per 100, tot 20 cc. kan stijgen, een gehalte, dat alleen bij de technische melkzuurfermenten wordt teruggevonden. Verder ontstaat een eigenaardige reukstof, die aan de gewone melkzuurgisting door *Lactobacillus* herinnert. Indien, zooals waarschijnlijk is, dit zuur geheel of grootendeels uit melkzuur zal blijken te bestaan, kan de gistingssarcine beschouwd worden als het meest gedifferentieerde melkzuurferment, dat tot nu toe bekend is geworden.

Bij het gebruik van een voldoende hoeveelheid grond voor de infektie, dat wil zeggen van een betrekkelijk groot aantal sarcines, die daardoor bij de concurrentie in de gegeven omstandigheden in het voordeel zijn boven alle andere mikroben, blijkt de beschreven proef binnen zeer ruime grenzen te kunnen slagen. Zoo kan *in dat geval even goed in een open kolf als in een gesloten fleschje* de sarcinegisting worden verkregen, waaruit volgt, dat de sarcine een kleine hoeveelheid zuurstof verdragen kan; ja, zooals straks zal blijken, is deze onder alle omstandigheden zelfs noodzakelijk. Niettemin blijft de naam van obligaat anaerobe toch ook hier toepasselijk, omdat kultuur bij vollen luchtdruk onmogelijk is. Het zuur kan verder gevarieerd worden tusschen 3 en 11 cc. normaal fosforzuur per 100 cc. Het fosforzuur kan door melkzuur, zelfs door zoutzuur vervangen worden, indien de zuurtiter van laatstgenoemd zuur niet hooger dan 6 à 7 cc. per 100 cc. wordt genomen, maar niet door salpeterzuur.

In plaats van glukose kan rietsuiker gebruikt worden, maar met melksuiker en manniet slaagt de proef niet. Als stikstofbron is alleen pepton bruikbaar, gelijk die in moutextrakt en bouillon gevonden wordt; eenvoudiger stikstofbronnen zooals asparagine, ureum, ammoniak en salpeter zijn voor de stikstofvoeding der gistingssarcine ongeschikt. De temperatuur-grenzen zijn ruim en kunnen afwisselen tusschen 28° C. en 41° C.

Hoezeer men dus de proefneming in allerlei opzichten wijzigen kan, is de eerst beschreven inrichting daarvan aan te bevelen, omdat deze zich het beste aansluit aan het optimum der verschillende levensvoorwaarden.

Een bijzonder in het oog loopende en voor het onderzoek belangrijke eigenschap is de gemakkelijkheid waarmede de gistingsfunktie, dat

is het vermogen om gas te ontwikkelen, verloren gaat onder den invloed van een eigen afscheidingsprodukt, waarschijnlijk het zuur, en waardoor alle overentingen met verouderd materiaal volkomen vruchteloos worden. Overenting van nog in gisting verkeerende kulturen is dus noodzakelijk voor het welslagen van proeven met de gistingssarcine.

Dat de aëratie de levenskracht dezer obligaat anaerobe sarcine verhoogt en de toetreding van een weinig lucht op den duur zelfs noodzakelijk is, blijkt duidelijk uit het feit, dat de sterkste gistingen worden verkregen door in een gesloten flesch met gasafleider de gisting te doen plaats hebben met het sarcinebezinksel verkregen in een open kolf, terwijl vernieuwing der kultuurvloeistof boven het sarcinebezinksel in een gesloten flesch ontstaan, na eenige herhaling tot verzwakking of stilstand der gisting aanleiding geeft.

Wenscht men de kultuur voort te zetten door overenting van *kleine hoeveelheden* materiaal eener ruwe gisting in de zelfde kultuurvloeistof, dan moeten twee voorzorgen in acht genomen worden: Vooreerst, moet het overenten geschieden in het door koken luchtvrij gemaakte voedsel, waarmede, nog voor de afkoeling, een fleschje geheel en al gevuld wordt, zoodat ook bij het koud worden geen lucht kan oplossen. In de tweede plaats blijkt een zuurtiter van minder dan 7 thans ontoereikend, deze moet tot 8 à 10 cc. worden opgedreven, omdat anders de melkzuurfermenten de overhand kunnen verkrijgen en de sarcine verdringen.

Uit de noodzakelijkheid van de verwijdering van de lucht ziet men, dat de gistingssarcine ongetwijfeld met de gewone anaerobiën overeenstemt, hetgeen op grond van het slagen der ruwe ophoopingsproef *bij luchttoetreding* wellicht niet verwacht zou worden, maar het feit geldt op dezelfde wijze voor het algemeen als obligaat anaerobie erkende boterzuurferment, zoodat ook bij de gistingssarcine van mikroaërophilie behoort gesproken te worden. Het verdere onderzoek leert, dat in diepe reageerbuizen met moutextrakt-agar zeer gemakkelijk reinkulturen te verkrijgen zijn, waarbij de sarcine kenbaar is aan de opvallende grootte en buitengewoon snelle ontwikkeling der koloniën. Daarentegen heeft op moutextrakt- of vleeschbouillon-glukose-agar-platen met of zonder zuur bij 37° C. aan de lucht volstrekt geen groei van de sarcine plaats, wat overigens te verwachten was. Natuurlijk kunnen de pakketten ook zonder te groeien op de platen worden gezien en in reinen toestand daarvan worden afgenomen. Bij het gebruik van weinig zuur voor de ruwe ophooping ontwikkelen zich op de platen aan de lucht wel koloniën van melkzuurfermenten, behoorende tot het physiologische geslacht

Lactobacillus, die evengoed met als zonder lucht kunnen groeien, maar wier overige levensvoorwaarden ongeveer met die van de sarcine overeenstemmen. In dit geval leert de proefneming dus tegelijkertijd, dat ook overal in tuingrond echte melkzuurfermenten aanwezig zijn, waarvan tot nu toe het bewijs nog niet was geleverd.

Bij het gebruik van veel zuur, bijv. 10 cc. of meer normaalzuur per 100 c.c. kultuurvloeistof, waardoor de levensfunktiën der sarcine, zooals snelheid van groei en vermogen van zuurstofopneming, verminderd worden, komen zekere alkoholgisten, eigen aan tuingrond, tot ontwikkeling, maar deze kunnen, met de andere verontreinigingen der ruwe ophoopingen (zooals schimmels, *Mucor* en *Oidium*) door luchtafsluiting, dus door kultuur in gesloten fleschjes, beteugeld en verwijderd worden. Daarvoor is het evenwel noodzakelijk alle levenscondities voor de sarcine zoo gunstig mogelijk te maken en de temperatuur niet beneden 37° C. te laten dalen.

Het uitblijven van de boterzuurgisting (veroorzaakt door *Granulobacter saccharobutyricum*), welke zoo uiterst gemakkelijk bij luchtafsluiting in glukose-bouillon en in moutextrakt ontstaat, is te danken aan de zuurtiter van omstreeks 8 cc. of meer, waarbij deze gisting onmogelijk wordt.

Ofschoon de groei van de sarcine dus blijkbaar minder door het zuur benadeeld wordt dan die van de lactobacillen en van het boterzuurferment, laat zich toch gemakkelijk bewijzen, dat reeds 7 c.c. zuur per 100 minder gunstig zijn dan 3 of 5 cc. ook voor de ontwikkeling van sarcine zelve, zoodat het hooge zuurgehalte bij de ophooping alleen dient om de concurrentie met de genoemde fermenten mogelijk te maken. Beschikt men, door vroegtijdig overenten in moutextrakt met meer dan 8 cc. fosforzuur, over werkelijke reinkulturen, dan leert de verdere overenting in deze voedingsvloeistof bij geheele weglating van het zuur, dat ook dan nog krachtige groei en gisting plaats hebben, hoezeer met minder intensiteit dan bij de *optimale zuurtiter van* 3 *à* 5 *cc.* Men ziet hieruit hoe breed de grenzen zijn van de levenscondities der sarcine, zoodra de concurrentie met alle andere mikroben geheel is uitgesloten.

De ontdekking van deze zeker onverwachte gisting is voortgevloeid uit de bewerking van de algemeene vraag, welke organismen van den bodem in een suikerhoudende voedingsvloeistof bij aanwezigheid van zuur en bij onvolkomen aeratie tot ontwikkeling kunnen komen. Bij temperaturen van omstreeks 30° en lager blijken alkoholgist, *Mucor racemosus* en *Oidium* de sterksten te zijn, maar dan reeds worden enkele sarcines waargenomen. Bij omstreeks 40° C. kunnen de meeste alkoholgisten van tuingrond, alsmede *Mucor* en *Oidium*

niet meer met de sarcine en de lactobacillen concurreeren, die dan de overwinning behalen. Toen dit was vastgesteld waren de laatste stappen, die tot de kultuur van de gistings-sarcine alleen voerden, de herkenning van de obligate anaerobiose, en van het grootere weerstandsvermogen tegenover anorganische zuren van de sarcine dan van de lactobacillen en de boterzuurfermenten.

Reeds boven wees ik op de volkomen overeenstemming tusschen den kleincelligen vorm van de gistingssarcine met de beschrijving, welke SURINGAR van de maagsarcine geeft, en ik vermoed, dat in de gevallen van niet kultiveerbare maagsarcine, waarvan bijv. DE BARY spreekt [1]), werkelijk aan de gistingssarcine moet gedacht worden. Daarvoor pleiten allerlei opmerkingen uit de oudere literatuur, door SURINGAR geciteerd. Maar nog veel overtuigender spreekt daarvoor de inrichting mijner ophoopingsproef, die bewijst, dat de levensvoorwaarden van de gistingssarcine juist van dien aard zijn, dat het leven daarvan in de maag mogelijk schijnt.

Een beslissing dienaangaande zal gemakkelijk kunnen verkregen worden door de herhaling dezer proef niet met tuingrond als infektiemateriaal, maar door daarvoor maagcontenta van zoodanig geval van maagsarcine te gebruiken. Het „niet kultiveerbaar" zijn kan bij DE BARY hetzelfde beteekenen als anaerobiose, want het is welbekend hoe moeilijk het zelfs tegenwoordig nog is anaerobien te kweken, indien men de leefwijze daarvan niet nauwkeurig kent.

Overigens twijfel ik niet aan de juistheid van de waarnemingen van FALKENHEIM [2]) en MIGULA [3]), die uit maagsarcine aerobe mikrokokkenkoloniën hebben zien ontstaan. Wel is waar is het mij niet gelukt deze waarneming ten aanzien van de gistingssarcine te bevestigen, maar bij andere sarcinensoorten heb ik den overgang in mikrokokken met zekerheid vastgesteld, en bij allerlei anaeroben, hoezeer niet tot het geslacht sarcine behoorende, werden bij koloniënkulturen nu en dan fakultatief anaerobe stammen door selektie verkregen, die overigens in alle opzichten met de voor het uitzaaien gebruikte obligaat-anaeroben overeenstemden, zoodat ook deze verandering bij sommige individuen der gistingssarcine mogelijk schijnt. Ophoopings- of overentingsproeven met maaginhoud zullen echter alleen dan een stellig resultaat kunnen geven, indien nog in gisting verkeerende contenta ter beschikking staan; met lang bewaard materiaal zal ook in dit geval niets meer te beginnen zijn.

---

[1]) Vorlesungen über Bacterien, 1e Aufl. pg. 96, 1887.

[2]) Archiv. f. experiment. Pathologie und Pharmacologie. Bd. 10, pg. 339, 1885.

[3]) System der Bacteriën, Bd. 2, pg. 259, 1900.

Reeds de oudere waarnemers [1]) zooals SCHLOSSBERGER (1847), SIMON (1849) en CRAMER (1858) hebben, ofschoon te vergeefs, getracht door een soort van ophoopingsproeven maagsarcine te kultiveeren, waarbij steeds kunstmatig maagsap met verschillende toevoegselen als kultuurvloeistof werd gekozen. Opmerkelijk en teekenend voor de toenmalige biologische opvattingen is het feit, dat zij voor de infektie niet den sarcinehoudenden maaginhoud zelven maar biergist gebruikten, meenende, dat de sarcine wel uit gistcellen zou ontstaan, die er eenigszins op gelijken en die steeds in de maag tegelijk met de sarcine worden gevonden.

Voor de Bibliotheek wordt aangeboden door den Heer PEKELHARING, namens den Heer ERNST COHEN: „Een physisch-chemische caricatuur"; door den Heer VAN DER STOK, namens het Kon. Nederl. Meteorologisch Instituut: 1°. Jaarboek van het Koninklijk Nederlandsch Meteorologisch Instituut, Jaarg. 25 (1903) *A*. Meteorologie, *B*. Aardmagnetisme; 2°. Etudes des phénomènes de marée sur les côtes Néerlandaises. II. Résultats d'observations faites à bord des bateaux-phares Néerlandais par J. P. VAN DER STOK; door den Heer HOLLEMAN, de dissertatie van den Heer H. VERMEULEN: „Plaatsbepaling der isomere dinitroanisolen".

[1]) Geciteerd volgens SURINGAR (l. c.).

De vergadering wordt gesloten.

(8 Maart 1905).

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING van Zaterdag 25 Maart 1905.

Voorzitter: de Heer H. G. van de Sande Bakhuyzen.
Secretaris: de Heer J. D. van der Waals.

INHOUD.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen is:

1°. Missive van den Minister van Waterstaat, Handel en Nijverheid dd. 7 Maart 1905 bericht gevende dat op de betaling van het subsidie voor de Geologische Commissie over 1905 orde gesteld is.

Voor kennisgeving aangenomen.

2°. Missive van de Internationale Associatie der Akademiën met verzoek bij de Regeering voorstellen te doen over oprichting van instellingen voor onderzoek der hersenen.

Op verzoek van den Voorzitter verklaren de Heeren WINKLER en BOLK zich bereid de Akademie hieromtrent van advies te dienen.

3°. Circulaire van een Conferentie van landbouwbotanici gedurende het internationale botanisch Congres in 1905 te Weenen te houden.

Daar geen der leden van de Afdeeling in de gelegenheid is het Congres bij te wonen wordt dit stuk voor kennisgeving aangenomen.

4°. Schrijven van den Heer PEDRO GOMEZ SANCHEZ te Madrid ter begeleiding van een werkje, getiteld „L'énergie obtenue par l'énergie".

Ter kennisneming voor de leden beschikbaar gesteld.

Sterrekunde. — De Heer J. A. C. OUDEMANS, biedt, als *eerste mededeeling* betreffende zijne reis naar Réunion voor den Venusovergang, aan een: *„Kort bericht omtrent de bepaling der Lengte van St. Denis, (Ile de la Réunion), uitgevoerd in* 1874".

In onze gewone vergadering van 30 October 1875 heb ik eenige mededeelingen gedaan aangaande den stand van de berekening der waarnemingen, te St. Denis volbracht tijdens den Venus-overgang voorbij de zon van 9 December 1874. Die stand was in het kort deze, dat de berekeningen zoo ver uitgevoerd waren, als op dat oogenblik mogelijk was.

Verschillende omstandigheden, van mijnen wil onafhankelijk, zijn oorzaak geweest dat die stand tot het midden van verleden jaar onveranderd is gebleven, en die berekeningen toen eerst weder konden worden opgevat.

Wat ik toen mededeelde, is in het proces-verbaal dier vergadering te lezen; voorbijgaande hetgeen op de metingen met den heliometer betrekking heeft, en waarop ik nog later hoop terug te komen, wil ik alleen herinneren, dat er ook op de noodzakelijkheid gewezen werd, de Lengte der observatieplaats nauwkeurig te bepalen.

Daartoe hadden wij, (in dit geval de heeren ERNST VAN DE SANDE BAKHUYZEN, SOETERS en ik), een aantal bedekkingen van sterren door de maan waargenomen, en wel niet zoo zeer van heldere sterren, wier bedekkingen in den Nautical Almanac waren aangekondigd, als

wel van kleine sterren, van de 8e of 9e grootte, waarvan de plaatsen toen nog niet nauwkeurig bekend waren.

Deze moesten dus eerst door meridiaanwaarnemingen bepaald worden; onze geachte Voorzitter nam bereidwillig op zich, deze bepalingen aan de onder zijn bestuur staande sterrewacht te doen bewerkstelligen. Van elke ster zijn daar nu in den regel ten minste vier bepalingen gemaakt. Hoewel de bijgevoegde epochen aantoonen, dat zij tusschen de jaren 1879 en 1884 gedaan zijn, duurde het echter nog geruimen tijd, namelijk tot Nov. 1901, eer de reducties dier bepalingen zoo ver gevorderd waren, dat mij de resultaten konden worden medegedeeld.

Maar bij die mededeeling was ook de opmerking gevoegd, dat bijna al die sterren sedert ook wel aan andere sterrewachten waren waargenomen, zoodat ik het noodig oordeelde, al die bepalingen in de verschillende Annalen op te zoeken, en ze tot hetzelfde tijdstip te herleiden, ten einde, waar het noodig was, de eigene beweging in rekening te brengen. In vele gevallen bleek het, dat het voldoende was, alleen de Leidsche bepaling onveranderd aan te nemen.

Maar ook de fouten der maanstafels, dat wil zeggen, van de in den Nautical Almanac medegedeelde maansplaatsen, moesten uit maanwaarnemingen worden afgeleid. Hiertoe hebben gediend de waarnemingen met de meridiaancirkels te Parijs, Greenwich en Washington, en die met het Altazimuth te Greenwich.

Wel heeft NEWCOMB in 1876 in eene zeer lezenswaardige verhandeling, *Investigation of corrections to* HANSEN'*s Tables of the moon, with tables for their application*, bijeengebracht, welke verbeteringen de formules, waarnaar de maanstafels van HANSEN berekend zijn, moesten ondergaan, welke termen er naar den stand der wetenschap in dat jaar, en welke empirische correctieterm er naar de bepalingen der laatste jaren nog aan moest worden toegevoegd, en eene daarop gegronde correctietabel, loopende van 1 September 1874 tot 31 Januari, gegeven, maar na een grafische voorstelling vervaardigd te hebben, van de correcties, door directe waarneming gevonden en aan NEWCOMB's tafel ontleend, meende ik toch aan eerstgenoemde de voorkeur te moeten geven. [1])

[1]) Eene verbetering moet eene der tafels van NEWCOMB, naar den tegenwoordigen stand der wetenschap, ondergaan. Hij zegt namelijk (blz. 9), dat HANSEN's parallactische equatie berustte op eene waarde 8″.916 van de zons-parallaxis; dat echter de waarde, die hij in 1867 uit alle beschikbare gegevens afleidde, niet meer bedroeg dan 8″.848, d. i. 0″.068 minder, en dat de sedert uitgevoerde bepalingen eerder eene vermindering dan eene vermeerdering van dat getal aangeven. Tegenwoordig wordt algemeen als de meest waarschijnlijke waarde voor de zons-parallaxis aan-

Omtrent de Lengte van St. Denis moet ik opmerken, dat deze door den Franschen luitenant ter zee GERMAIN, in 1867 en 1868, door 13 doorgangen door den meridiaan van den eersten en 12 van den tweeden rand, opzettelijk bepaald was. In de Connaissance des Temps van 1871 vindt men een kort verslag van die bepaling. Hoewel de opgegevene 25 resultaten vrij goed met elkander overeenstemmen, hebben deze soort van bepalingen altijd het nadeel, dat het verschil in de constante fout, begaan bij het waarnemen van de doorgangen van den maansrand en van de vergelijkingsterren, omtrent dertigmaal vergroot op het resultaat overgaat. Bij eene lengtebepaling door sterrebedekkingen is een dergelijke nadeelige invloed niet te vreezen. [1]) Duurden de zeereizen, noodig om Réunion te bereiken, niet zoo lang, dan zouden zij ook nog de gelegenheid aanbieden, de Lengte door het overbrengen der tijdmeters te bepalen. De resultaten, die de verschillende tijdmeters gegeven hebben, loopen echter zoo uiteen, dat zij alle waarde verliezen.

Het genoemde verslag van de bepaling van GERMAIN is vergezeld van een platten grond, ter verkenning der observatieplaatsen.

Men ziet uit dien platten grond, dat de rivier St. Denis ten westen der stad nagenoeg in eene noord-noord-westelijke richting in zee uitloopt, en dat de observatieplaats van GERMAIN nog westelijk van die rivier lag. Een gemetselde pilaar, waarop zijn meridiaankijker in 1867 en 1868 gestaan had, was gedurende ons verblijf, in 1874, nog aanwezig.

Het resultaat van GERMAIN's plaatsbepalingen werd door hem als volgt opgegeven:

Lengte der observatieplaats beoosten Parijs . . .	$3^u 32^m 25^s,7$
Herleiding op den vlaggemast, oostelijk van den Barachois, d. i. van den kleinen kom, die bij de landing de sloepen beschermt	$+ 1\ ,07$
Lengte van den vlaggemast beoosten Parijs . . .	$3^u 32^m 26^s,8$

genomen 8″.800, nog 0″.048 minder dan de waarde van NEWCOMB. De parallactische correctie van NEWCOMB moet dus 1,7 maal grooter aangenomen worden, of anders gezegd: er moeten nog drie termen bij, namelijk

$$+ 0''.67 \sin D + 0''.05 \sin (D-g) - 0''.09 \sin (D+g'),$$

waarin D de middelbare elongatie der maan van de zon, g de middelbare anomalie der maan en g' die der zon beteekent.

[1]) NEWCOMB zegt bij den aanhef van zijne genoemde verhandeling: „Determinations of longitude from moon culminations are found by experience to be „subject to constant errors which it is difficult to determine und allow for. It „was therefore a part of the policy of the American Commission to depond on „occultations rather than upon culminations for the determinations of longitudes, etc."

Zuiderbreedte der observatieplaats uit 4 noordelijke en 3 zuidelijke sterren.	20°52′ 2″,0
Herleiding op den vlaggemast	— 23 ,7
Zuiderbreedte van den vlaggemast.	20°51′38″,3

Onze waarnemingen van sterrebedekkingen hadden op verschillende punten plaats, waarvan de onderlinge ligging door den heer Soeters met alle nauwkeurigheid bepaald werd.

Uit den Nautical Almanac van 1874 het lengteverschil van Parijs en Greenwich = 9^m20^s63 ontleenende, zoo als het toen in de C. d. T. en in den N. A. opgegeven werd, volgde uit de zoo even medegedeelde getallen voor den vlaggemast $3^u41^m47^s,43$ beoosten Greenwich, en daarmede overeenkomstig:

Observatieplaats	L. beo. Gr.	Breedte
1e op het erf van het Havenkantoor. .	$3^u41^m47^s,32$	— 20°51′40″,6
2e op het erf van onze woning, N°. 51 Rue du Conseil	48 ,11	46 ,1
3e Bij of in de heliometertent op de batterij	47 ,81	35 ,3

De berekening der Lengte uit de sterrebedekkingen werd uitgevoerd op gedrukte formulieren, ingericht naar de methode, die ik in de Astronomische Nachrichten no. 1763 ontwikkeld heb. Deze bestaat daarin, dat men met eene aangenomene Lengte de declinatie der maan uit den sterrekundigen almanak ontleent, daarna de parallaxis berekent voor het punt aan den maansrand, waar de ster verdwenen is, en dat dus dezelfde rechte klimming en declinatie heeft als de ster; vervolgens, door bijtellen of aftrekken van twee termen, uit de rechte klimming der ster, die van het maans-middelpunt afleidt, en daarna weder in den Almanak opzoekt, met welk oogenblik b.v. Greenwich M. Tijd, deze rechte klimming overeenstemt. Komt de hieruit afgeleide Lengte der waarnemingsplaats overeen met de aangenomene, dan is deze de ware; komt zij er niet mede overeen, dan behoeft men slechts een klein gedeelte der berekening met eene gewijzigde Lengte der plaats over te doen, om dan uit de beide verschillen de juiste Lengte af te leiden.

Zij komt overeen met de methode, die in de 18e en het begin der 19e eeuw gebruikelijk was, (en die men o.a. in het bekende werk van Bohnenberger, *Anleitung zur geographischen Ortsbestimmung* ontwikkeld vindt), met dit onderscheid dat toen de geheele berekening in lengte en breedte werd uitgevoerd, terwijl wij de rechte opklimming en declinatie gebruiken; en dat bij Bohnenberger c.s. van eene tweede hypothese geene sprake is.

Gaarne wil ik erkennen, dat de methode van BESSEL voor het berekenen van alle ekliptische verschijnselen, dus ook voor het vooruitberekenen van sterrebedekkingen en voor de berekening van de lengte uit eene waargenomene bedekking te recht als de klassieke methode wordt aangemerkt, die dan ook in de meeste leerboeken alleen wordt medegedeeld, maar het kwam mij voor, dat de door mij aangegevene spoediger tot het doel bracht, en slechts in zeldzame gevallen in nauwkeurigheid voor die van BESSEL onderdoet. Het nadeel van de laatste methode bestaat in de lastige voorbereiding voor de berekening, waarvan men zich in het bekende leerboek van CHAUVENET, *a Manual of spherical and practical Astronomy*, Philadelphia 1874, deel I, blz. 550, kan overtuigen [1]).

De horizontale equatoriale parallaxis der maan kon zonder correctie uit den Nautical Almanac worden afgeleid; wat den schijnbaren straal der maan aangaat, hoewel ik zelf in 1859 na een omvangrijk onderzoek eene bepaling van deze grootheid heb uitgevoerd, (zie V. & M. Nat. Afd. Deel VI, blz. 25 en verv.) die voor de verhouding van den middelbaren straal der maan tot den straal des aardequators de decimale breuk 0.27264 opleverde, (althans dit gaven de ten gronde gelegde sterrebedekkingen), nam ik na rijpe overweging de waarde 0.2725 $\times$ de hor^{e} equ^{e} parallaxis $+0''04$ aan, hetgeen nagenoeg op hetzelfde neerkomt alsof de sinus v. d. schijnbaren maanstraal $= 0.272525$ van de sinus der equatoriale horizontale parallaxis genomen wordt. Deze factor houdt het midden tusschen die, welke LUDWIG STRUVE in 1888 en J. PETERS in 1895 uit sterrebedekkingen tijdens totale maaneklipsen hebben afgeleid (0.272035 en 0.272518). De Nautical Almanac, die den straal, even als de parallaxis, aan de tafels van HANSEN ontleende, had steeds 1"4 tot 1"6 meer [2]) en dit verschil is nog altijd hetzelfde gebleven.

Omtrent de waargenomene bedekkingen is het volgende mede te deelen. Zij werden meestal door mijzelven waargenomen, hetzij door den Fraunhoferschen Kijker op voet, (met een objectief-opening van 11 c.m.) dien de heer STOOP te Amsterdam de goedheid gehad had,

---

[1]) Ik heb één voorbeeld naar deze methode berekend; op $0^s,1$ na verkreeg ik dezelfde uitkomst als met de andere, maar er waren 57 logarithmen op te zoeken geweest, tegenover 37 volgens de andere methode.

Bij nadere overweging geloof ik echter dat de methode van BESSEL wel zoodanig gewijzigd kan worden, dat dit verschil aanmerkelijk minder wordt. Ik stel mij voor, dit nog nader te onderzoeken.

[2]) CHAUVENET vermeldt het getal 0.27264 wel in eene noot als van mij afkomstig, maar gebruikt toch in zijn voorbeeld 0.27227 (log $= 9.435000$), dat ik voor zoneklipsen aangegeven had, en dat voor sterrebedekkingen stellig (gemiddeld) te klein is.

aan de Commissie voor de waarneming van den Venusovergang te leen te geven, hetzij door den kijker van den heliometer, (objectief-opening $7^1/_2$ c.m.). Toen de hulp van den heer ERNST BAKHUYZEN later niet zoo veel als in het begin bij de oefeningen van Dr. KAISER met den fotoheliograaf vereischt werd, nam ook hij aan de waarneming der sterrebedekkingen deel, even als een enkele keer de Heer SOETERS.

In het geheel werden er 35 ingangen en 4 uitgangen waargenomen; het bleek echter dat er 12 ingangen en één uitgang verworpen moesten worden, zoodat er nog 23 ingangen en 3 uitgangen overbleven, dus in het geheel 26 waarnemingen, die bruikbare resultaten opleverden.

De reden tot dit verwerpen lag ten deele daarin, dat reeds bij het opteekenen der waarneming de aanmerking „onzeker" bijgevoegd was. Zwakte van de ster bij het naderen van den maansrand, of voorbijtrekkende wolken gaven tot die bijvoeging aanleiding. Bij de overigen bleek de correctie van de door GERMAIN bepaalde en dus door mij aangenomene Lengte zoo buitensporig groot te zijn, dat er aan eene of andere vergissing gedacht moest worden. Het lag voor de hand om te vermoeden dat er eene verkeerde ster voor de bedekte was aangezien, en in vijf gevallen gelukte het met behulp der sterrelijsten, de ware ster te vinden, doch in vier andere gevallen bleven alle pogingen vruchteloos. Ten slotte waren er vijf gevallen, dat de correctie der aangenomene lengte zoo groot gevonden werd (-21^s, -20^s, -28^s, -24^s en $+33^s$), dat er wel gedacht moest worden, hetzij aan eene vergissing, hoe onwaarschijnlijk ook, begaan bij het opschrijven van den tijd, hetzij aan de aanwezigheid eener zeer hooge verhevenheid aan het punt van den maansrand, waar de bedekking plaats had.

Wij zullen hier alleen de resultaten der goedgekeurde waarnemingen mededeelen, en merken nog op dat de gewichten G er bijgevoegd zijn, die gelijk genomen zijn aan $sin^2 \psi$, als $2\psi =$ den boog is, die de ster achter de maanschijf beschrijft, als men deze namelijk als rustende beschouwt. (Volgens de notatie van CHAUVENET zou dit $cos^2 \psi$ moeten zijn). Deze grootheid kon uit de getallen, voorkomende in de berekening, gemakkelijk worden afgeleid.

De berekeningen zijn alle in duplo uitgevoerd; de eene berekening door mij, de andere door den Heer KRESS, amanuensis der sterrewacht te Utrecht.

Resultaten voor de lengte van St. Denis-Réunion, (vlaggemast), door sterrebedekkingen verkregen, geen onderscheid makende tusschen in- en uitgangen,

1874	Waarnemer	Ster	In-of Uitgang	Rand	$\Delta L'$ = Corr. Germain	G	$G \Delta L$	ε	$G \varepsilon^2$
September 19	O.	Arg. Z. 223 No. 75	I	D	+2.26	0.70	+1.58	+3.18	7.08
» »	O.	Cordoba III.1589	I	D	+6.64	0.74	+4.91	+7.56	37.29
» »	O.	» XVIII.124	I	D	+8.21	0.60	+4.93	+9.12	49.90
» 22	O.	33 Capricorni	I	D	+1.00	0.29	+0.29	+1.92	1.07
» »	O.	Arg. Z 255 No. 27	I	D	—6.10	0.50	—3.15	—5.18	13.42
» »	O.	» » » » 32	I	D	—1.54	0.63	—0.97	—0.62	0.24
» »	O.	» » » » 34	I	D	—1.51	0.89	—1.34	—0.59	0.31
» »	O.	» » » » 35	I	D	—5.75	0.97	—5.57	—4.83	22.63
» 26	O.	73 Piscium	U	D	+3.11	0.91	+2.83	+4.03	14.78
October 2	O.	53 Geminorum	U	D	+1.27	0.28	+0.36	+2.19	1.34
» 4	O.		U	D	+4.39	1.00	+4.39	+5.31	28.20
» 16	B.	Arg. Z. 223 No. 47	I	D	—3.91	1.00	—3.91	—2.99	8.94
» »	B.	»	I	D	+9.67	0.40	+3.87	+10.59	44.86
» »	O.B.	» » » 49	I	D	—5.99	0.95	—5.69	—5.07	24.42
» »	O.B.	» » » 52	I	D	+3.84	0.515	+1.98	+4.76	11.67
» »	O.B.	» » » 51	I	D	+4.65	0.49	+2.28	+5.57	15.20
» »	S. B.		I	D	—4.26	0.99	—4.22	—3.34	11.05
» »	B.	Gould 24851	I	D	+5.84	0.87	+5.08	+6.76	39.76
» 17	O.		I	D	+5.39	0.19	+1.03	+6.31	7.57
» »	O.	Arg. Z. 241 No. 9	I	D	—5.10	0.58	—2.96	—4.18	10.13
» »	O	» » 231 » 12	I	D	+1.15	0.35	+0.40	+2.07	1.50
» »	O.	» » » » 11	I	D	—4.73	0.62	—2.93	—3.81	9.00
» 18	B.	» » 239 » 103	I	D	—5.10	0.95	—5.07	—4.18	16.60
» 19	B.	» » 247 » 99	I	D	—2.62	0.98	—2.57	—1.70	2.83
» »	B.	χ Capricorni	I	D	—4.22	0.97	—4.09	—3.30	10.56
» »	B.		I	D	—8.95	0.94	—8.41	—8.03	60.61
						18.30⁵	+33.93	$25\, m^2 =$	450.96
							—50.78	$m^2 =$	18.04
							—16.85	$m =$	±4ˢ.25

$\Delta L = -\,0^s.92 \pm 0^s.99$,

Resultaten voor de lengte van (St. Denis) Réunion, ingangen en uitgangen afzonderlijk.

De 3 uitgangen geven	$\Sigma G =$ 2.19	$\Sigma G \Delta L = +$ 7.58	dus $\Delta L = + 3^s.462$
De geheele som was	18.30[5]	— 16.85	
dus de ingangen alleen:	16.11[5]	— 24.43	„ $\Delta L = -$ 1.516
			Gemiddeld: $+ 0^s.97$

ε	ε²	G	Gε²
Ingangen			
$+3^s.78$	14.29	0.70	10.00
+8.16	66.59	0.74	49.28
+9.73	94.67	0.60	56.80
+2.52	6.35	0.29	1.84
—4.58	20.98	0 50	10.49
—0.02	0	0.63	0
+0.01	0	0.89	0
—4.23	17.89	0.97	17.35
—2.39	5.71	1.00	5.71
+11.19	125.22	0.40	50.09
—4.47	19.98	0.95	18 98
+5.36	28.73	0.51^5	14 80
+6.17	38.07	0.49	18.65
—2.74	7.51	0.99	7.43
+7.36	54.17	0.87	47.13
+6 91	47.75	0.19	9.07
—3.58	12.82	0.58	7.32
+2.67	7.13	0.35	2.50
—3.21	10.30	0.62	6.39
—3.58	12.82	0.95	12.18
—1.10	1.21	0.98	1.19
—2.70	7.29	0.97	7.07
—7.43	55.20	0.94	51.89
Uitgangen			
$-0^s.35$	0.12	0.91	0.11
—2.19	4.80	0.27	1.34
+0.93	0.86	1.00	0.86

N.B. Daar er geene reden bestaat, te onderstellen dat een uitgang aan den donkeren rand zooveel nauwkeuriger zou zijn dan een ingang aan den donkeren rand, heb ik ze met elkander vereenigd.

Ingangen:

$22\, m^2 = 406.16$

$m^2 = 1.8.06$

$m = 4^s.34$

(dit niet gebruikt)

Uitgangen:

$2\, m^2 = 2.31$

$m^2 = 1.155$

$m = \pm 1.08$

(dit niet gebruikt)

Bij elkander:

$24 m^2 = 408.47$

$m^2 = 17.02$

$m = \pm 4^s.13$

$\frac{m^2}{16.115} = 1.056 \qquad \sqrt{\ } = \pm 1^s.03,$

$\frac{m^2}{2.19} = 7.78 \qquad \sqrt{\ } = \pm 2.79.$

$\qquad 8\ 84$

$4 \qquad 2.21 \qquad \sqrt{\ } = \pm 1.49.$

Wij vinden dus:
als wij ingangen en uitgangen te zamen nemen:
Correctie der Lengte naar GERMAIN — 0s,92 ± 0s,99 (m. fout)
als wij ze van elkander scheiden: + 0 ,97 ± 1 ,49 („ „)
en komen dus tot het besluit dat de door ons waargenomen sterrebedekkingen onbeslist laten of de Lengte van St. Denis zoo als GERMAIN die in 1867 en 1868 bepaald heeft, vergroot of verkleind moet worden, of, met andere woorden, dat zij zijn resultaat bevestigen.

Eerst dezer dagen heb ik ontwaard dat de Connaissance des Temps tegenwoordig, en wel sedert 1886, eene Lengte voor die plaats opgeeft, die 1s2 of 18″ grooter is; in de laatste kolom der tabel van geografische liggingen staat ook: GERMAIN cor. 86. Er is echter niet aangegeven op welken grond; ik heb daarom naar Parijs geschreven met verzoek om opheldering daarover.

Ook moet ik opmerken, dat het boven gebruikte lengteverschil Parijs—Greenwich, naar de 1902 uitgevoerde bepaling door Fransche en Engelsche waarnemers grooter moet aangenomen worden. Het resultaat namelijk, door de Engelsche waarnemers verkregen, was 9m 20s, 932 ± 0s006; door de Fransche 9m 20s 974 ± 0s008, gemiddeld 9m 20s,953.

Wij voegen hier ten slotte nog bij eene vergelijking der uit de meridiaanwaarnemingen afgeleide en de door NEWCOMB naar zijne formules gegevene correcties der maansephemeride van den Nautical Almanac 1874.

M. T. Greenwich	Uit meridiaan-waarnemingen.		Newcomb.		N. — Merid.	
	s	″	s	″	s	″
Sept. $19^1/_8$	−0.52	−4.3	−0.39	+0 3	+0.13	+4.6
$22^1/_6$	−0.51	−1.9	−0.49	−2.4	+0.02	−0.5
$22^5/_{12}$	−0.51	−2.1	−0.49	−2.6	+0.02	−0.5
$26^1/_6$	−0.73	−5.9	−0.70	−5.8	+0.03	+0.1
Oct. $2^1/_2$	−0.79	+1.7	−0.95	+0.6	−0.16	−1.1
$4^1/_2$	−0.75	0.0	−0.77	+2.9	−0 02	+2.9
$16^1/_5$	−0.35	−4.1	−0.47	+0.4	−0.12	+4 5
$17^1/_4$	−0.43	−2.0	−0.46	−0.4	−0.03	+2.4
$18^1/_3$	−0.35	−1.2	−0 45	−1.3	−0.10	−0.1
$19^1/_3$	−0.34	−2.5	−0.44	−2.0	−0.10	+0.5
				Gemiddeld:	s −0.03	″ +1.3

Het gemiddelde verschil is dus zeer gering; toch kan nog nagegaan worden of, indien de correcties naar NEWCOMB aangenomen worden, de onderlinge overeenkomst niet verbeterd wordt.

Wat de meridiaanwaarnemingen aangaat, wellicht zijn die ook wel aan andere sterrewachten verricht, (Leiden, Pulkowa, enz.) Ik stel mij voor, dit nog nader te onderzoeken; het is echter niet waarschijnlijk dat het resultaat veel gewijzigd zal worden.

Ten slotte nog deze opmerking dat blijkens den „Post en Telegraafgids", het eiland Mauritius, reeds met Europa telegrafisch verbonden is, en dat het dus wel te verwachten is, dat dit wel spoedig met Réunion ook het geval zal zijn; dan zal het Bureau des Longitudes zeker niet verzuimen, pogingen aan te wenden, om eene telegrafisch bepaalde Lengte van St. Denis te verkrijgen.

Utrecht, 24 Maart 1905.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS spreekt over: "*De transformatie van een zijplooi in een hoofdplooi en omgekeerd.*"

Heeft men bij een binair mengsel de temperatuur opgevoerd boven de kritische temperatuur van een der componenten, dan bezit het ψ-oppervlak een plooi, die niet de geheele breedte van $x = 0$ tot $x = 1$ inneemt, maar die gesloten is aan de zijde van den component waarvoor T_k beneden de gekozen waarde van T ligt. In normale gevallen vertoont zulk een aan een zijde gesloten plooi geen bijzondere omstandigheden, en kan een dubbelraakvlak van de opene zijde af geregeld over de binodale lijn voortgerold worden tot aan het plooipunt toe. Er zijn echter ook gevallen waarin complicaties optreden, en reeds in mijn „Théorie moléculaire" ben ik er bij de beschrijving van het ψ-vlak op bedacht geweest, dat naast de hoofdplooi een tweede plooi aanwezig kan zijn. Heeft het gelijktijdig bestaan van twee plooien over een zeer groot temperatuurinterval plaats, dan is er aanleiding om van een dwarsplooi en een lengteplooi te spreken en de niet-mengbaarheid in den vloeistofvorm aan een lengteplooi toe te schrijven. Maar bestaan die twee plooien slechts over een klein temperatuurinterval dan is het beter om van een hoofdplooi en een zijplooi te spreken; en ik heb deze namen gekozen, omdat werkelijk in zulke gevallen een der plooien als hoofdplooi kan beschouwd worden, en de andere slechts als zijplooi fungeert. Maar, wat tot hiertoe nog niet opgemerkt is, daarbij komt de omstandigheid voor, dat bij zekere temperatuur die twee plooien hunne rollen

omkeeren. Wat zijplooi was, wordt hoofdplooi, terwijl de hoofdplooi afdaalt tot zijplooi.

Ik heb hierbij voornamelijk het oog op de beschrijving van de veranderingen, die het ψ-vlak ondergaan moet bij verandering van de waarde van T, om rekenschap te geven van de waarnemingen van KUENEN over de kritische verschijnselen van mengsels van aethaan en sommige alcoholen.

Bij deze mengsels is bij een waarde van T slechts weinig grooter dan T_k van ethaan op het ψ-vlak een continu verloopende plooi zonder eenige complicatie. Maar bij verhooging van T verschijnt er behalve het aanwezige plooipunt aan de ethaanzijde, een nieuw plooipunt dat meer naar de zijde van den alcohol gelegen is. Van die temperatuur T_1 af is er dus van een driephasendruk sprake. Bij verdere verhooging van T breidt die nieuwe plooi zich uit, en bij een bepaalde hoogere waarde van $T = T_2$ verdwijnt het plooipunt dat in den beginne aanwezig was. Dan eindigt de driephasendruk, en van dan af heeft de plooi haar eenvoudige gedaante weder hernomen. Tusschen T_1 en T_2 heeft men dus een plooi met twee plooipunten. Spreekt men bij een plooi van een basis en een top, dan heeft men tusschen T_1 en T_2 een plooi met één basis en twee toppen. Buiten de grenzen van T gelijk aan T_1 en T_2, bezit de plooi slechts één basis en één top. Maar terwijl even boven T_1 de nieuw zich vertoonende top zich slechts weinig buiten de binodale lijn der oorspronkelijke plooi uitbreidt, zal bij hoogere waarde van T deze top zich verder uitbreiden, terwijl de top aan de ethaanzijde gelegen inkrimpt, om bij T_2 geheel te verdwijnen, en zooals wij zullen aantoonen als zijplooi te verdwijnen.

Terwijl dus de bij T_1 verschijnende plooi oorspronkelijk zijplooi is, moet er een transformatie plaatsgrijpen bij klimmende waarde van T, waardoor deze zijplooi in hoofdplooi verandert. Daarentegen moet dat gedeelte der plooi, dat bij T_1 in de nabijheid van het beneden T_1 bestaande plooipunt gelegen was, en dus toen hoofdplooi was, bij waarden van T even beneden T_2 tot zijplooi zijn verlaagd.

Dat de onderscheiding tusschen hoofdplooi en zijplooi niet een willekeurige is, maar één welke in den aard der zaak ligt, blijkt, als men nagaat, welke van de twee toppen, die tusschen T_1 en T_2 aanwezig zijn, bij de basis van de plooi behoort, en als dat beslist is, men zich de vraag stelt op welke wijze de binodale lijn van den anderen top volledig moet gemaakt worden.

Men stelle zich dus de vraag, als men het dubbelraakvlak over de binodale lijn van het basisgedeelte der plooi laat rollen, welke van de twee aanwezige toppen door voortgezette rolling zal worden bereikt.

Raadpleegt men fig. 1, dan ziet men gemakkelijk in, dat een rollend raakvlak, dat van den rechterkant aankomt, en in de beide raakpunten A' en A'' is aangekomen, een nieuw raakpunt in A heeft verkregen, gelegen op dezelfde isopiëst, en zoo geworden is tot een vlak, dat in drie punten raakt. Bij de ondersteIde temperatuur bestaat er dus een driephasendruk. In dat geval bestaan er twee toppen van een plooi, nl. P en Q. Maar welke van die twee toppen bij het basisgedeelte, dat rechts van $A'A''$ ligt, behoort, daarover kan geen twijfel zijn. Laat men nl. het rollend raakvlak, als het de lijn AA' tot nodelijn heeft, verder voortrollen, dan wordt de binodale lijn aan den kant der kleine volumina tusschen de punten A'' en A aangevuld met de lijn $A''BCA$, terwijl aan den anderen kant de configuratie $A'B'CA'$ de aanvulling geeft aan de zijde der grootere volumina. Dit is in overeenstemming met de teekening in mijn Théorie Moléculaire. (Cont. II pag. 23). Verder voortrollende bereikt men dus P als top der plooi. Wij hebben dus recht het gedeelte der plooi $A'PA$ als behoorende tot de hoofdplooi te rekenen. Er ligt nu wel over en naast de hoofdplooi een tweede configurate, waarvan AQA'' een gedeelte is. Laat men een rollend raakvlak daarover bewegen, beginnende in Q, dan eindigt de daardoor beschreven binodale lijn niet in de punten A en A'', maar is het vlak in die punten aangekomen en dus weder in den stand van den driephasendriehoek gekomen, dan kunnen wij het verder continu voortrollen tot het een punt der spinodale lijn bereikt. Dit punt is in de figuur 1 door D aangeduid. Dan heeft de binodale lijn, waarover wij nu spreken, een minimumdruk verkregen; het geconjugeerde punt D' is dan een keerpunt [1]).

Bij verder voortrollen doorloopt de binodale lijn aan de linkerzijde het gedeelte DE' en aan de rechterzijde het gedeelte $D'E$, waar weder de spinodale lijn wordt ontmoet. Daar is voor dat gedeelte een maximumdruk, terwijl nu in E' een keerpunt aanwezig is. En eindelijk wordt deze plooi, die in Q haar top had, gesloten door het stuk harer binodale lijn $E'RE$. Op dat gedeelte coëxisteeren, als wij ook labiele phasen als realiseerbaar zouden denken, toestanden tusschen E' en R met geconjugeerde tusschen E en R. Het punt R sluit als onrealiseerbaar plooipunt deze zijplooi.

Dat bij de genoemde mengsels van ethaan en alcohol even boven T, het nieuw zich vertoonende plooipunt Q aan de alcoholzijde tot de teekening van fig. 1 voert, en Q dan top eener zijplooi is, daarover kan geen twijfel bestaan. Zijn de punten A en A'' nog uiterst

[1]) Over het bewijs van deze en dergelijke eigenschappen raadplege men Cont. II, fig. 3. Verder de zeer belangrijke studiën van Korteweg over de theorie der plooien.

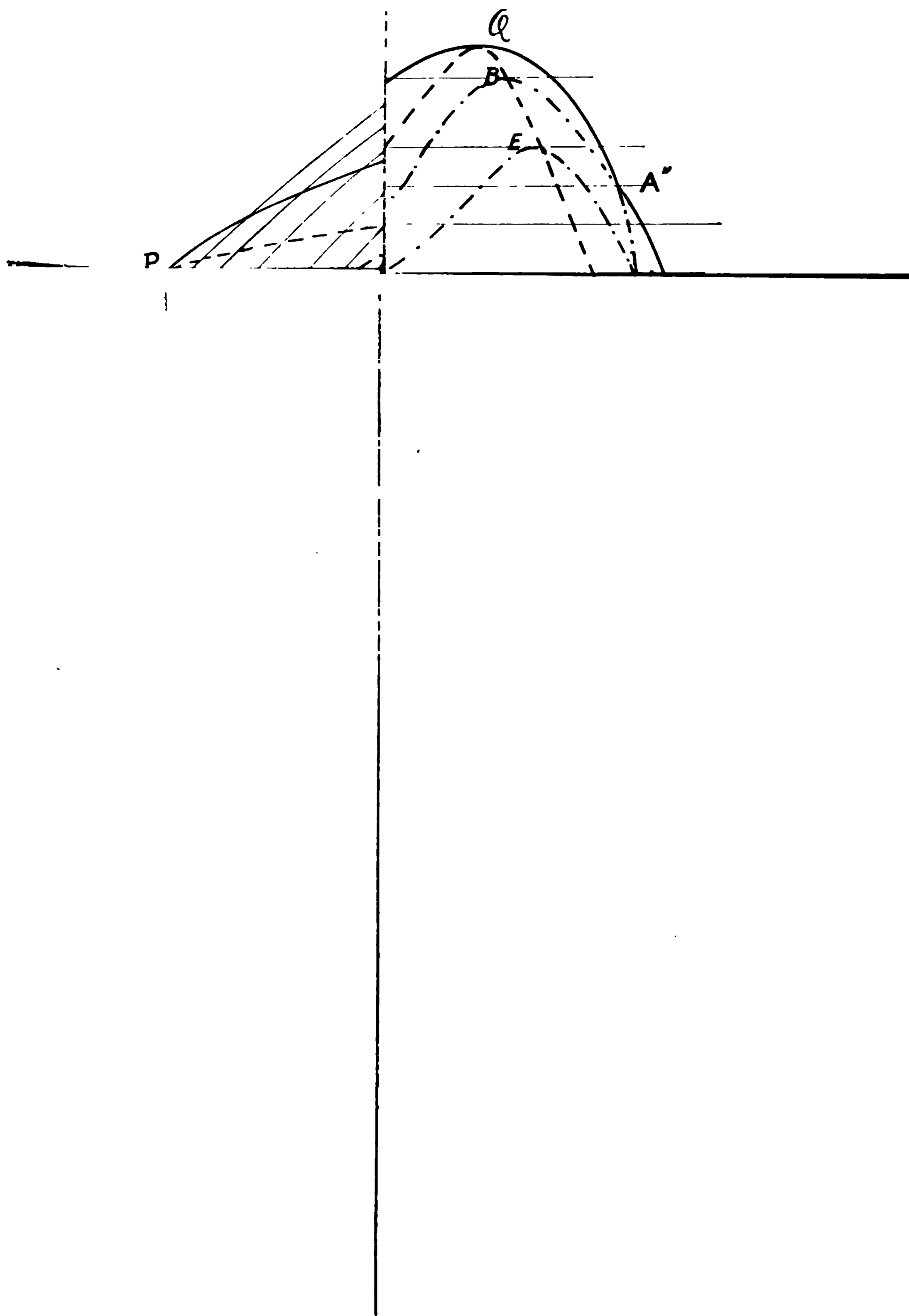
dicht bij elkander gelegen, dan moeten à fortiori de afstanden dier punten tot punten van de spinodale lijn uiterst klein zijn, en is dus terecht ondersteld dat het raakvlak in $A' A''$ bij verder voortrollen, door de spinodale lijn heengaat aan de zijde van A''.

Dat aan den anderen kant bij temperaturen even beneden T_2 de plooi waarvan P de top is als zijplooi zal moeten beschouwd worden, kan om dezelfde redenen evenmin betwijfeld worden. Boven T_2 n.l, is alleen de top Q aanwezig en vertoont de geheele plooi van haar basisgedeelte af niet de minste complicatie. Alleen bij het dalen der temperatuur beneden T_2 ontstaat er dan bij P (in den stand n.l. die dat punt bij die temperatuur heeft) in den beginne een uiterst kleine uitbuiging, en dezelfde redenen die er ons toe brachten om even boven T_1 het punt Q als top eener zijplooi te beschouwen, moeten er ons nu toe leiden om P als top eener zijplooi te beschouwen. In fig. 3 is de teekening der binodale lijnen voor dat geval gegeven. Alleen is daar ondersteld dat de temperatuur reeds zooveel beneden T_2 is gedaald, dat de zijplooi een zoodanige uitgebreidheid heeft verkregen, dat zij uitwendig bezien niet van een gedeelte eener hoofdplooi is te onderscheiden.

Zoowel in fig. 1 als in fig. 3 is er asymmetrie tusschen de beide binodale lijnen der toppen P en Q. En nu moet bij vloeiende verandering van T_1 tot T_2, of omgekeerd, fig. 1 door vloeiende verandering in fig. 3 overgaan of omgekeerd. Die overgang eischt een waarde van T, waarbij de asymmetrie tusschen de beide toppen P en Q is weggevallen. Hoe de loop der binodale lijnen bij de overgangstemperatuur zijn moet is in fig. 2 voorgesteld. Dan heeft men een plooi met één basis, maar met twee hoofden.

Vergelijkt men fig. 1 met fig. 2, dan is het eenige verschil, dat de punten B' en E' zijn samengevallen, wat medebrengt dat de node die bij B' behoort, en die welke bij E' behoort, dus de punten B en E, eveneens samenvallen. Van uit de figuur 2 komt men tot fig. 1, door in het samengevallen punt, dat door B' en E' is aangeduid de saamgevloeide deelen weder van elkander te scheiden, en hetzelfde in het saamgevallen punt $B\,E$ te doen. Evenzoo komt men van uit fig. 2 tot fig. 3. Maar de wijze waarop die scheiding geschieden moet is voor die twee overgangen verschillend. Wat voor het eene geval in het linkerpunt geschiedt, heeft in het andere geval in het rechts gelegen punt plaats.

Het samenvallen van de punten B' en E' is in fig. 2 geteekend in de spinodale lijn; evenzoo het samenvallen van de punten B en E. De spinodale lijn is nl. de kromme, die aldus is aangeduid — — — —, en welke door de punten $B'E'\ P\ D\ R\ C\ Q\ BE$ loopt. Dat dat samenvallen


Q
B
E
A"
P

in de spinodale lijn moet plaats grijpen was te voorzien uit het kenmerk, dat wij gebezigd hebben om te onderscheiden tusschen hoofdplooi en zijplooi. Wij moesten Q als top der zijplooi beschouwen, als het rollende raakvlak in den stand $A' A''$ aangekomen, verder rollende de spinodale lijn bereikte aan de zijde bij A'', dus in de ruimte binnen den top Q gelegen. Omgekeerd was P top der zijplooi als dit geschiedde aan de andere zijde bij A'. Voor het geval, dat er symmetrie is tusschen de beide toppen P en Q moet het ontmoeten der spinodale lijn aan beide zijden te gelijk geschieden. Maar wij hadden ook als kenmerk voor hoofdplooi kunnen bezigen, dat de hoofdplooi die plooi is, die waar de punten B' en E' gescheiden zijn[1]). De vergelijking van deze beide kenmerken voert tot het feit dat de vereeniging van de punten B' en E' moet geschieden op de spinodale lijn. Maar zoolang de beide toppen P en Q aanwezig zijn, is er, wat ook de beteekenis dezer toppen zijn moge, nog een derde plooipunt aanwezig, n.l. het punt R, behoorende bij een samenstelling van het binair mengsel dat inligt tusschen de samenstellingen behoorende bij de punten P en Q.

In de figuren 4, 5 en 6 zijn de volledige (p, x) lijnen voor de coëxisteerende phasen aangegeven. Fig. 4 voor een temperatuur die weinig boven T'_1 ligt, en waarbij Q nog top der zijplooi is, en fig. 6 voor temperaturen beneden T_2, waarbij P nog top der zijplooi is. Fig. 5 geldt dan voor de overgangstemperatuur. De differentiaalvergelijking voor deze (p,x)-lijn is, zooals ik als bekend mag aannemen:

$$v_{21}\, dp = (x_2 - x_1) \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}_{pT} dx_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (a)$$

Telkens als de (p,x)-lijn een punt met de spinodale lijn $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}_{pT} = 0\right)$ gemeen heeft, is p maximum af minimum. Dit is in de plooipunten het geval, maar ook in de andere punten, waarin een phase, die met een ander coëxisteert, door de spinodale lijn gaat. In fig. 5 moeten er dus bij P, Q, $B'E'$, BE, D, C, R maxima of minima aanwezig zijn. Berekent men uit de differentiaalvergelijking de waarde van $\frac{d^2 p}{dx_1^2}$ voor de punten $B'E'$ en BE, dan blijkt, dat daar voor de twee takken die elkander raken, deze waarde even groot is. Differentieeren wij vergelijking (a), dan verkrijgen wij:

$$v_{21} \frac{d^2 p}{dx_1^2} + \frac{dp}{dx_1} \frac{d(v_{21})}{dx} = (x_2 - x_1) \left\{ \frac{\partial^3 \zeta}{\partial x_1^3}_{pT} + \frac{d^2 v}{dx^2}_{pT} \frac{dp}{dx_1} \right\} + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}_{pT} \frac{d(x_2 - x_1)}{dx_1} .$$

1) Men vergelijke Wiskundige opgaven enz. IV[de] deel, 5[de] stuk, Vraagstuk CXXXIX, waar bovendien aangetoond is, dat de takken der binodale lijn die elkander in $B' E'$ raken dezelfde kromming hebben. Evenzoo de geconjugeerde die elkander in BE raken.

Daar $\frac{dp}{dx_1}$ en $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}_{pT}$ gelijk nul is, vereenvoudigt zich deze vergelijking tot

$$v_{21} \frac{d^2p}{dx_1^2} = (x_2 - x_1) \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2} \right)_{pT} .$$

De grootheden v_{21}, $(x_2 - x_1)$ en $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2} \right)_{pT}$ zijn voor beide takken gelijk en dus ook $\frac{d^2p}{dx_1^2}$. In fig. 5 is dit bij de teekening van de takken in de nabijheid van de punten $B'E'$ niet vervuld. Beter in de nabijheid der punten BE. Ook bij de keerpunten is hier en daar in de behoorlijke kromming der takken een onnauwkeurigheid waar te nemen. Maar de figuren moeten geheel als schematische worden beschouwd. De eigenschap, dat de elkander rakende krommen in fig. 2 gelijke kromming hebben, en dat dit evenzoo het geval is met de elkaar rakende krommen in fig. 5, hangen natuurlijk ten nauwste samen. Uit

$$\frac{dp}{dx} = \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_{vT} + \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{xT} \frac{dv}{dx}$$

en

$$\frac{d^2p}{dx^2} = \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}_{vT} + 2 \frac{\partial^2 p}{\partial x \, \partial v_T} \left(\frac{dv}{dx} \right) + \frac{\partial^2 p}{\partial v^2}_{xT} \left(\frac{dv}{dx} \right)^2 + \frac{\partial p}{\partial v_{xT}} \frac{d^2 v}{dx^2}$$

volgt voor twee krommen, die door een zelfde punt gaan, en die dus $\frac{\partial^2 p}{\partial x^2}$, $\frac{\partial^2 p}{\partial x \, \partial v}$, $\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}$ en $\frac{\partial p}{\partial v}$ gelijk hebben, en die elkander in dat punt raken, en bij gevolg ook $\left(\frac{dv}{dx} \right)$ gelijk hebben, dat de gelijkheid van $\frac{d^2 v}{dx^2}$ ook de gelijkheid van $\frac{d^2 p}{dx^2}$ eischt en omgekeerd. De stelling van KORTEWEG, die ook door KLUYVER bewezen is, zou dus ook langs den hier gevolgden weg kunnen bewezen worden.

Wiskunde. — De Heer SCHOUTE biedt een mededeeling aan van Prof. Dr. R. MEHMKE in Stuttgart „*Ueber Trägheitsmomente und Momente beliebiger Ordnung in Räumen beliebig hoher Stufe.*"

(Mede aangeboden door den Heer KORTEWEG).

In den Mathematischen Annalen Band 23 (1884) S. 143—151 habe ich einen Weg zur Berechnung von Trägheitsmomenten gezeigt, der leicht und schnell zum Ziel führt und von der Zahl der Dimensionen des Raumes unabhängig ist. Als Beispiel wurde dort von mir

der Fall eines mit homogener Masse erfüllten Gebildes im Raum von (n—1) Dimensionen gewählt, das dem Tetraeder analog ist, also nach der bekannten Ausdrucksweise des Herrn SCHOUTE ein Simplex S_n. Ohne hiervon Kenntnis gehabt zu haben, hat Herr SCHOUTE kürzlich in den Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo, t. XIX (1905) diesen Fall auf andere Art behandelt und er ist zu demselben Ergebnis gekommen. Statt mich mit dem Hinweis auf diese Tatsachen zu begnügen, werde ich mitteilen, wie man auf demselben Wege Momente von höherer als der zweiten Ordnung finden kann. Diese Aufgabe ist freilich am angegebenen Orte S. 146—147 für ein Simplex schon soweit vorbereitet worden, dass nur noch ein kleiner Schritt zu ihrer Lösung nötig gewesen wäre.

Setzen wir einen ebenen Raum von (n—1) Dimensionen voraus, einen Raum von der „Stufe" n, wie GRASSMANN schon 1844 sagte, oder vom „Punktwert" n, wie Herr SCHOUTE in seinem vorzüglichen Lehrbuch der mehrdimensionalen Geometrie sich ausdrückt. Das Moment ν-ter Ordnung M_ν eines beliebigen, diesem Raum angehörigen materiellen Gebildes in Bezug auf einen in demselben Raum enthaltenen Raum E von (n—1)-ter Stufe (also n—2 Dimensionen) ist

$$M_\nu = \int r^\nu \, dm,$$

wo r den Abstand eines mittleren Punktes p in einem Element jenes Gebildes von E, dm die Masse des Elementes bezeichnet. Nach GRASSMANN ist aber

$$r = [E p],$$

d. h. gleich dem „äusseren" Produkt von E und p, wenn wir sowohl E als p den numerischen Wert 1 beilegen, folglich

$$M_\nu = \int [E p]^\nu \, dm \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (a)$$

Ich nehme an, dass ν eine positive ganze Zahl sei. Ist ν eine gerade Zahl und soll das Moment in Bezug auf einen Raum A berechnet werden, dessen Stufenzahl kleiner als (n — 1) ist, handelt es sich also z. B. um das Trägheitsmoment in Bezug auf eine Axe ($\nu = 2$), dann wird nach GRASSMANN

$$r^2 = [Ap \mid Ap],$$

wo das Zeichen | die „innere" Multiplikation bedeutet, und wir erhalten

$$M_\nu = \int [Ap \mid Ap]^{\frac{\nu}{2}} \, dm. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad b)$$

Die beiden Fälle a) und b) können durch eine und dieselbe Inte-

gration erledigt werden, wenn man sich des von GRASSMANN eingeführten sehr nützlichen Begriffes der "Lückenausdrücke" bedient. Setzen wir nämlich aus $[Ep]^{\nu}$ oder $[Ap \mid Ap]^{\frac{\nu}{2}}$ den Punkt p symbolisch heraus und bezeichnen jede dadurch entstandene Lücke mit PEANO durch $*$, so kommt

$$r^{\nu} = [E*]^{\nu} . p^{\nu} \quad \text{bezw.} \quad r^{\nu} = [A* \mid A*]^{\frac{\nu}{2}}$$

oder

$$r^{\nu} = Lp^{\nu},$$

wo der (mit ν Lücken versehene) Ausdruck L im ersten Fall gleich $[E*]$, im zweiten Fall gleich $[A* \mid A*]^{\frac{\nu}{2}}$ ist. Da nun L bei der Integration konstant bleibt, kann man es vor das Integralzeichen setzen, wodurch man erhält:

$$M_{\nu} = L. \int p^{\nu}\, dm = Lp^{(\nu)} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

Damit ist die Aufgabe zurückgeführt auf die Bestimmung der „Punktgrösse ν-ten Grades"

$$p^{(\nu)} = \int p^{\nu}\, dm, \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

die zum gegebenen materiellen Gebilde gehört. (Die ν-te Potenz eines Punktes p haben wir uns als den ν-fachen Punkt p vorzustellen. Das algebraische Produkt von ν verschiedenen Punkten ist der Inbegriff dieser Punkte, wobei wegen der Vertauschbarkeit der Faktoren eines algebraischen Produktes die Reihenfolge der Punkte willkürlich ist. Die Summe beliebig vieler derartiger Grössen hat zunächst nur formale Bedeutung, lässt sich aber durch ein Gebilde ν-ter Ordnung, das Analogon des Trägheitsellipsoides, geometrisch veranschaulichen). Das Integral 2) hängt nur von der Gestalt und Massenverteilung des gegebenen materiellen Gebildes ab, und während bei der gewöhnlichen Behandlung unserer Aufgabe mit Hilfe Cartesischer Koordinaten der Raum E oder A auf die Integration einen recht störenden Einfluss haben kann, ist dieser Einfluss hier ganz beseitigt. Verschiedene andere Aufgaben führen auf ein ebensolches Integral wie 2). Wünschen wir z.B. die kinetische Energie T eines (starren oder affinveränderlichen) stetig bewegten Massensystems für irgend einen Zeitpunkt zu berechnen, so ist

$$2\, T = \int v^2 dm,$$

unter v die Grösse der Geschwindigkeit eines mittleren Punktes p

im Element dm verstanden. Aber v^2 ist gleich dem „inneren" Quadrat des Vektors $\frac{dp}{dt}$, der die Geschwindigkeit von p nach Grösse und Richtung darstellt:

$$v^2 = \frac{dp}{dt} \mid \frac{dp}{dt},$$

und wenn das Symbol $\mathfrak{A}$ eine gewisse Affinität bezeichnet, wird der augenblickliche Geschwindigkeits-Zustand des Massensystems angegeben durch

$$\frac{dp}{dt} = \mathfrak{A}p,$$

folglich hat man

$$T = Lp^{(2)},$$

$$L = \tfrac{1}{2}\,[\mathfrak{A}_* \mid \mathfrak{A}_*],\quad p^{(2)} = \int p^2 dm.$$

Auch die Bestimmung der statischen Summe der bei der Bewegung des Massensystems in irgend einem Zeitpunkt hervorgerufenen Trägheitskräfte beliebiger Ordnung und die Bestimmung der z. B. von J. SOMOFF betrachteten Energien höherer Art führt auf das Integral $p^{(2)}$.

Es macht nicht die geringsten Schwierigkeiten, das Integral $p^{(\nu)}$ für ein Simplex konstanter Dichte mit den Ecken $a_1, a_2, \ldots a_n$ zu ermitteln. Wir können setzen

$$p = \lambda_1 a_1 + \lambda_2 a_2 + \ldots + \lambda_n a_n,$$

woraus alle Punkte innerhalb des Simplex erhalten werden, wenn man den Zahlgrössen $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_n$ alle mit der Bedingung

$$\lambda_1 + \lambda_2 + \ldots + \lambda_n = 1$$

verträglichen positiven Werte gibt. Denkt man sich das Simplex in Elemente zerlegt von der Gestalt des Parallelotops, d. h. des $(n-1)$-dimensionalen Analogons zum Parallelepiped unseres gewöhnlichen Raumes, und zwar mit Kanten, die parallel den von a_1 ausgehenden Kanten des Simplex sind, so ergibt eine leichte Rechnung, die a. a. O. S. 147 nachgesehen werden kann,

$$dm = (n-1)!\, M\, d\lambda_2\, d\lambda_3 \ldots d\lambda_n,$$

wo M die Masse des ganzen Simplex bezeichnet. Daher wird

$$p^{(\nu)} = (n-1)!\, M \int (\lambda_1 a_1 + \lambda_2 a_2 + \ldots + \lambda_n a_n)^\nu d\lambda_2\, d\lambda_3 \ldots d\lambda_n.$$

Der polynomische Satz liefert

$$(\lambda_1 a_1 + \lambda_2 a_2 + \ldots + \lambda_n a_n)^\nu = \sum \frac{\nu!}{\nu_1!\nu_2!\ldots\nu_n!} \lambda_1^{\nu_1}\lambda_2^{\nu_2} \ldots \lambda_n^{\nu_n} a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2} \ldots a_n^{\nu_n}$$

mit

$$\nu_1, \nu_2, \ldots \nu_n = 1, 2, \ldots n\ ,\ \nu_1 + \nu_2 + \ldots + \nu_n = n.$$

Andererseits ist nach einem bekannten Satz von LIOUVILLE unter den obigen Bedingungen für $\lambda_1, \lambda_2, \ldots \lambda_n$:

$$\int \lambda_1^{\nu_1} \lambda_2^{\nu_2} \ldots \lambda_n^{\nu_n} d\lambda_1\, d\lambda_2 \ldots d\lambda^n = \frac{\nu_1!\, \nu_2! \ldots \nu_n!}{(\nu_1 + \nu_2 + \ldots + \nu_n + n-1)!} =$$

$$= \frac{\nu_1!\, \nu_2! \ldots \nu_n!}{(\nu + n-1)!},$$

folglich

$$p^{(\nu)} = \frac{\nu!\,(n-1)!}{(\nu + n-1)!} M \sum_{\nu_1, \nu_2 \ldots, \nu_n = 1}^{n} a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2} \ldots a_n^{\nu_n} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

mit

$$\nu_1 + \nu_2 + \ldots + \nu_n = \nu.$$

Die Summe rechts könnte man offenbar aus $(a_1 + a_2 + \ldots + a_n)^\nu$ dadurch erhalten, dass man nach dem polynomischen Satz entwickelte, aber die Polynomialkoefficienten alle unterdrückte. Der Faktor

$$\frac{\nu!\,(n-1)!}{(\nu + n-1)!}$$

ist nichts anderes als die reciproke Anzahl der Glieder. Durch Einsetzen des erhaltenen Wertes von $p^{(\nu)}$ in 1) findet man, wenn der Abstand der Ecke a_i des Simplex von dem Raum E oder A mit y^i bezeichnet wird,

$$M_\nu = \frac{\nu!\,(n-1)!}{(\nu + n-1)!} M \sum y_1^{\nu_1} y_2^{\nu_2} \ldots y_n^{\nu_n}$$

$$(\nu_1 + \nu_2 + \ldots + \nu_n = \nu).$$

Für $\nu = 2$ habe ich a. a. O. die Summe in 3) auf eine Summe von $(n + 1)$ bezw. n Quadraten zurückgeführt, mit andern Worten den Simplex durch ein System von $(n + 1)$ bezw. n einzelnen Massenpunkten ersetzt, die ihm hinsichtlich aller mit dem Trägheitsmoment zusammenhängenden Fragen äquivalent sind. Für $\nu > 2$ scheint eine Reduktion ähnlicher Art sich weniger leicht ausführen zu lassen.

Stuttgart, den 23 März 1905.

Anatomie. — De Heer Bolk biedt eene mededeeling aan: *„Over de ontwikkeling van het cerebellum bij den mensch"*. (Eerste mededeeling).

Naar aanleiding van het feit dat de lobulisatie van het volwassen Primatencerebellum in 't algemeen en dat van den mensch in het bijzonder, in meerdere opzichten afwijkt van die bij de overige zoogdieren, zoodat eene homologiseering der kwabben bij het Primatencerebellum hier en daar moeilijkheid oplevert, heb ik een onderzoek ingesteld naar de ontwikkeling der groeven en lappen van de kleine hersenen bij den mensch, ten einde te trachten op deze wijze opheldering te krijgen omtrent eenige punten in de anatomie van het Primatencerebellum, die langs vergelijkend anatomischen weg niet tot oplossing gebracht konden worden. Dit onderzoek strekt zich uit over een veertigtal cerebella van menschelijke vruchten met eene kruin-zoollengte van 5 tot 30 cM.

Alle objecten waren in Formol gehard en wel in situ; alcoholmateriaal is voor de studie van dit ontwikkelingsproces niet bruikbaar.

Een volledig systematisch onderzoek naar de lappenvorming van het cerebellum bij den mensch heeft tot nu toe niet plaats gehad. Retzius geeft in zijn bekend standaardwerk — Das Menschenhirn — een groot aantal afbeeldingen van ontwikkelingsstadien, ook van het cerebellum, doch eene beredeneerde toelichting daartoe ontbreekt. Voorts mogen hier genoemd zijn uit ouder tijd de mededeelingen van Kölliker en Schwalbe, uit jonger tijd die van Kuithan, Elliot Smith en Charnock Bradley. In 't algemeen echter zijn deze onderzoekingen aan een voor dit doel ontoereikend materiaal verricht, tengevolge waarvan meeningen zijn gangbaar geworden, die ik als onjuist heb leeren kennen. In 't bijzonder geldt dit bijv. de opvatting over de ontstaanswijze van den sulcus horizontalis. Vooral met het oog op de individueele variaties die vooral in de latere periode der lobulisatie optreden, is het een vereischte om het onderzoek aan een uitgebreid materiaal uit te voeren, wil men zich een zuiver en aaneengesloten beeld van het proces vormen, en wel leeren onderscheiden wat hierbij norm, wat uitzondering is.

Men kan in het morphogenetisch proces van het menschelijk cerebellum drie perioden onderscheiden, de eerste periode is die van de ontwikkeling der „kleinhersenlamelle" tot aan het verschijnen der eerste schorsgroeve; de tweede en derde periode zijn die der groeven- en lappenvorming, waarbij in de tweede periode die groeven optreden, die voor het zoogdiercerebellum in 't algemeen kenschetsend zijn, in de derde periode ontstaan de specifieke groeven en lappen

van het Primatencerebellum. In deze eerste mededeeling zullen alleen de eerste en tweede periode in hoofdzaak worden beschreven.

De Figuren 1, 2, 3 en 4 zijn voldoende om een beeld te geven van de ontwikkeling der „kleinhersenlamelle" tot aan het tijdstip van het ontstaan der eerste groeve. Figuur 1 is ontleend aan een foetus van 5 cM. kruin-zoollengte. De brug- en halsbocht hebben hun hoogsten graad van kromming bereikt. Het cerebellum doet zich als de reeds tamelijk verdikte „Kleinhirnlamelle" van MIHALCOVICS voor. Opmerkelijk is dat de verdikking bij den mensch intraventriculair gekeerd is, bij het konijn en varken (CHARNOCK BRADLEY) en bij het schaap (KUITHAN) puilt juist de extraventriculaire vlakte 't meest uit.

Uit Figuur *2a* en *3a* blijkt nu dat de konvexiteit der intraventriculaire vlakte hoe langer zoo grooter wordt, terwijl de buitenvlakte zich slechts flauw welft. Tengevolge daarvan heeft in Fig. 3 het cerebellum op doorsnede een driehoekige gedaante gekregen, met één extra-, twee intraventriculaire vlakten, van deze laatsten ziet eene basaalwaarts, de andere kaudaalwaarts. De oorspronkelijke kaudale rand der „Lamina cerebellaris" is daardoor met de insertie van het epitheliale ventrikeldak naar boven geschoven. Daar zich nu intijds de Plica chorioïdea gevormd heeft, is de eigenaardige toestand ontstaan die door HIS voor het menschelijk cerebellum is beschreven, maar waarvan het voorkomen door KUITHAN ontkend is, omdat hij daarvan bij het schaap geen spoor kon ontdekken, niettegenstaande een volledige ontwikkelingsserie tot zijn beschikking stond. Het voorste blad van de Plica chorioïdea, de z.g.n. lamina chorioïdea is nu toch evenwijdig aan de naar achterziende intraventriculaire vlakte van het cerebellum uitgespannen en er ontstaat tusschen deze vlakte en de genoemde lamina eene spleetvormige ruimte. HIS beschrijft dit zoo, dat de lamina chorioïdea het cerebellum ten deele zakvormig omhult, en in hoeverre dit het geval is blijkt uit Fig. *3b* waar het cerebellum van ter zijde gezien geschetst is. In Fig. 4 nu vindt men van dezen toestand niets meer terug, de Plica chorioïdea insereert aan den thans naar achter gekeerden rand van het cerebellum. Ook in dit opzicht kan ik de waarnemingen van HIS tegenover KUITHAN bevestigen, dat n.l. de lamina chorioïdea zich tegen de naar achter ziende intraventriculaire vlakte aanlegt en met deze verkleeft. Daardoor is deze laatste tot een extraventriculaire vlakte geworden en de Plica chorioïdea heeft een nieuwe secundaire insertielijn aan het cerebellum gekregen. Tevens is daardoor nu de buitenvlakte convex geworden, de binnenvlakte vertoont als eerste aanduiding van de tent in haar achterste deel een ondiepe groeve die als Incisura fastigii te onderscheiden is. De primitieve insertielijn van de lamina

chorioïdea moet men in Fig. 4 zoeken op den top van de extraventriculaire vlakte, zijdelings ligt zij meer kaudaalwaarts, zooals uit Fig. 3*b* volgt. Dit ontwikkelingsstadium van het cerebellum bij den mensch schijnt door de eigenaardige wijze waarop het laatste zich verdikt principieel te verschillen van dat bij andere zoogdieren, waar de kleinhersenlamel op doorsnede een meer afgeplatte lensvormige gedaante behoudt.

Aanvankelijk heeft de verdikte lamina cerebellaris den vorm van een halven ring, die loodrecht staat op het voorste deel van de lengteas van het rhombencephalon en zijdelings zonder scherpe grens overgaat in de nog reliefIooze regio pontis (Fig. 2*b*). Spoedig zwellen de laterale deelen der lamina cerebellaris tamelijk sterk kolfvormig aan (Fig. 3*b*) waardoor eene duidelijke begrenzing tusschen hersenstam en cerebellum ontstaat. Deze laterale aanzwellingen herinneren aan den bilateralen aanleg van het cerebellum bij lager vertebraten (o. a. door SCHAPER bij Teleostii geconstateerd). Toch is deze laterale afgrenzing slechts tijdelijk, zoodra de Pons zich begint te differentieeren verdwijnt zij weder, om eerst in een veel later stadium, als de schors reeds rijkelijk gelamelliseerd is opnieuw te ontstaan.

Intusschen hebben zich gedurende de verdikking der lamina cerebellaris in het grensgebied tusschen Mesencephalon en Rhombencephalon ontwikkelingsverschijnselen afgespeeld die tot het onstaan van Plica encephali dorsalis (KUPFER), Isthmus rhombencephali en Velum medullare anterius leiden. In het jongste afgebeelde stadium (Fig. 1) gaat de voorrand van de Lamina cerebellaris direct in het middenhersendak over, alleen is de achterrand van dit laatste een weinig naar binnen ingestulpt. Een Isthmus rhombencephali of Plica encephali dorsalis bestaan nog niet. In het aansluitend ontwikkelingsstadium (Fig. 2*a*) heeft het mesencephalon een duidelijk begrensden, loodrecht op het dak staanden achterwand gekregen, de inrolling naar binnen van den achterrand van het dak bestaat nog, is ook nog ten deele in Fig. 3 zichtbaar, maar in Fig. 4 tengevolge van de verdikking van den achterwand van het mesencephalon verdwenen. In Fig. 2 is de Plica encephali dorsalis ontwikkeld, naar voren begrensd door den achterwand van het mesencephalon naar achter door de Lamina cerebellaris. Met het ontstaan der Plica gaat een draaiing der Lamina cerebellaris gepaard waarvan nu de voorrand niet meer zooals in Fig. 1 naar voren, doch naar onder gelegen is, en dientengevolge is nu ook in beginsel de Isthum rhombencephali aangeduid. Alsnu wordt de bodem van de Plica encephali dorsalis breeder, er ontstaat (Fig. 3*a* en 4) tusschen de verdikte lamina cerebellaris en het mesencephalon een dunne tusschenplaat, de eerste aanleg van het velum medullare anterius.

De verdere details uit deze ontwikkelingsperiode evenals die der volgende zullen elders uitvoerig worden vermeld.

De lobulisatie der kleine hersenen in de tweede periode is daardoor gekenmerkt, dat de groeven die het kleinhersenoppervlak in meerdere gebieden verdeelen, met uitzondering van een enkele, in het mediaanvlak ontstaan en van hieruit zijwaarts dringen. Deze interlobulaire groeven zijn dus met uitzondering van een enkele onparig, en verdeelen het foetale cerebellum van den mensch in een aantal lappen, die zich zonder moeite laten homologiseeren met die welke ik als typisch voor het volwassen zoogdiercerebellum heb leeren kennen.

De mediaansnede van een cerebellum met aanduiding der eerst optredende groeven is in Fig. 5 weergegeven. De incisura fastigii is in vergelijking met Fig. 4 meer naar voren geschoven. Op de extraventriculaire vlakte zijn duidelijk twee groeven te onderscheiden, eene, een weinig rostraal van den top van het cerebellum, een tweede op korten afstand van den margo myelencephalicus. Welke van deze beide het eerst ontstaat heb ik niet kunnen beslissen, klaarblijkelijk ontstaan zij ongeveer gelijktijdig, daar ik bij drie cerebella uit dit stadium telkens reeds beide aanwezig vond. (Totale lengte van het foetus 8 à 10 cM). De voorste groeve is de sulcus primarius (1), de typische, aan elk zoogdiercerebellum zonder moeite terug te vinden hoofdgroeve, die de beide kwabben van het cerebellum: Lobus anterior en Lobus posterior — van elkander scheidt. De achterste groeve (3) is de sulcus uvulo-nodularis (*mihi*) (sulcus postnodularis van ELLIOT SMITH, sulcus praeuvularis van ZIEHEN, Fissure IV van CHARNOCK BRADLEY). Zij begrenst den Nodulus naar voren, d. i. in de richting van het mesencephalon. Tusschen deze beide groeven is op het bovenste gedeelte van het achtervlak eene nog ondiepe inzinking te zien, de eerste aanduiding van de Fissura secunda (ELLIOT SMITH, *mihi*), sulcus inferior anterior van ZIEHEN, Fissure *d* van CHARNOCK BRADLEY. Het cerebellum bezit, in dit stadium van achter bezien een eenigszins biscuitvormige gedaante (Fig. 6) en ligt met de voorvlakte zijner zijstukken tegen de occipitaalpolen der hemispherenblaasjes aan. Behalve de beide genoemde, van de mediaanlijn uitgaande groeven bezit het cerebellum in dit stadium reeds een bilateraal symmetrisch opgetreden sulcus, die op korten afstand van den margo myelencephalicus gelegen is. Deze groeve (*p*), die zich in latero-mediale richting ontwikkelt, is het homologon der groeve die ik bij het zoogdiercerebellum als Fissura paraflocculaiis onderscheiden heb. Zij begrenst naar voren den reeds een weinig uitpuilenden zoogenaamden Recessus lateralis. De voorwand van dezen Recessus lateralis is door

KÖLLIKER als Gyrus chorioïdeus onderscheiden. Het komt mij voor dat de benaming „Gyrus flocculαris" een meer kenschetsende is, daar toch uit dit reeds zoo vroeg afgegrensde smalle kleinhersenzoompje later de Flocculi ontstaan.

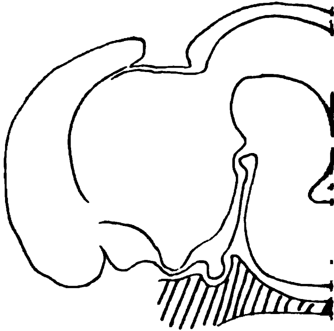
In een volgend stadium (Fig. 7 en 8) is de sulcus primarius (1) dieper en de Fissura secunda (2) tot een duidelijke groeve geworden: er is bovendien eene eerste bijgroeve ontstaan in den Lobus anterior. Later wordt deze Lobus door drie groeven in vier kwabjes gescheiden, het is mij echter niet gelukt te beslissen welke van deze drie het eerst optreedt. Dat de in Fig. 6 en 7 aanwezige, eerst optredende sulcus in den Lobus anterior inderdaad de door ELLIOT SMITH als sulcus praeculminatus onderscheiden groeve is, heb ik niet kunnen bevestigen, terwijl ook uit eene vergelijking mijner cerebella van den mensch uit dit stadium met de overeenkomstige Figuren door CHARNOCK BRADLEY van het konijn en het varken gegeven, blijkt, dat deze eerste groeve in den Lobus anterior bij den mensch verder verwijderd ligt van den sulcus primarius, dan bij de beide genoemde dieren. Zoo kan ik dan ook niet beslissen of deze eerste groeve in den Lobus anterior bij den mensch homoloog is met de „Fissure I" van CHARNOCK BRADLEY. Ook in den Lobus posterior is eene nieuwe groeve in de mediaanlijn ontstaan, tusschen den sulcus primarius (1) en de Fissura secunda (2). Deze groeve, in de volgende figuren met 4 aangeduid is de sulcus praepyramidalis (mihi) (sulcus inferior posterior van ZIEHEN, Fissure suprapyramidalis van ELLIOT SMITH, Fissure III van CHARNOCK BRADLEY). Deze Fissura praepyramidalis begrenst naar voren de Pyramis en verkrijgt spoedig de lengte der Fissura secunda. Deze laatste kan bij hare verdere ontwikkeling regelmatig in laterale richting zich verlengen, of wel (Fig 8*b* 2′) er ontstaat in de Hemispheer op korten afstand boven de Fissura parafloccularis (*p*) zelfstandig een groeve die spoedig met de Fissura secunda konflueert. Terwijl zich tevens de Recessus laterales verder uitbochten, vloeit de Fissura parafloccularis (Fig. 7*b*, 8*b*, *p*) met den sulcus uvulo-nodularis samen, waardoor de Gyri flocculares met den Nodulus een van het overige cerebellum afgegrensd geheel vormen. ELLIOT SMITH vermeldt dat de Fissura parafloccularis ook met de Fissura secunda (2) kan konflueeren. Deze waarneming kan ik voor andere zoogdieren op grond van den bouw van het volwassen cerebellum bevestigen, aan mijn embryonaal materiaal van den mensch heb ik zulk een geval niet waargenomen. Wel mondt in een later stadium de Fissura secunda van boven in de Fissura parafloccularis uit.

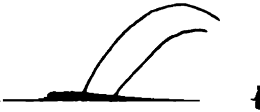
Bij het cerebellum van een foetus van 13 cM. zijn de hemispheren niet meer zoo ballonvormig aangezwollen, doch hebben, van

achter gezien den meer hoekigen vorm gekregen, die hun nu gedurende een langeren tijd der ontwikkeling eigen is (Fig. 9*a*). De mediane zone is nog steeds, zelfs in het achterste gebied van den Lobus anterior een weinig ingezonken. De sulcus primarius (1) ligt nog betrekkelijk ver naar achter, de sulcus praepyramidalis (4) heeft zich reeds tamelijk ver in de Hemispheren voortgezet, doch zoo, dat de zijstukken met het transversaal verloopende middelstuk een naar onder open stompen hoek vormen. Deze eigenaardige gedaante vormt gedurende de volgende ontwikkelingsperiode, waarin de interpretatie der groeven niet altijd gemakkelijk is, een uitstekend diagnosticum voor den sulcus praepyramidalis. De Fissura secunda (2) heeft zich tot aan den zijrand van het cerebellum voortgezet, tengevolge waarvan de Regio tonsillaris (Fig 9*a t*) nu alzijdig begrensd is. Steeds is dit gebied meer of minder eivormig aangezwollen. De Gyrus floccularis is door een overlangsche groeve in twee kwabjes gesplitst. In dit stadium zijn dus reeds de uvula met de bijbehoorende zijgedeelten en evenzoo de nodulus met zijn zijgebieden in principe gedifferentieerd. Dit snelle ontwikkelingsproces contrasteert sterk met den nog zeer eenvoudigen toestand dien men in 't overige deel van den Lobus posterior aantreft, en pleit wel eenigszins voor de meening van ELLIOT SMITH, die het complex van uvula met tonsillen, nodulus met flocculi als een meer zelfstandige kwab van het cerebellum beschouwt. Opmerking verdient voorts de bijzondere oppervlakteverdeeling in de mediaanlijn tusschen sulcus primarius (1) en Fissura secunda (2). De sulcus praepyramidalis (4) toch deelt dit gebied aanvankelijk steeds in twee ongelijk groote helften; de onderste helft, — de grootste — gelegen tusschen sulcus praepyramidalis (4) en Fissura secunda is de aanleg van de Pyramis, terwijl uit de zeer smalle bovenste helft, gelegen tusschen sulcus primarius (1) en sulcus praepyramidalis, ontstaan moeten: Declive, Folium vermis en Tuber vermis. In dit opzicht is een parallelisme op te merken tusschen phylogenetische en ontogenetische ontwikkeling van het cerebellum. Het smalle gebied toch tusschen sulcus primarius en sulcus praepyramidalis is homoloog met dien Lobulus, dien ik op de mediaansnede van het zoogdiercerebellum als Lobulus C_2 heb onderscheiden en die eerst bij de Primaten tot zeer sterke ontwikkeling komt.

De voorvlakte en mediaansnede van het cerebellum van een foetus van 15 cM. zijn in Fig. 10 weergegeven. Dit ontwikkelingsstadium is belangrijk, omdat nu het foetale menschencerebellum dezelfde lobulisatie vertoont, die ik als het grondtype van het zoogdiercerebellum in 't algemeen heb leeren kennen, een stadium dat

L. BOLK. „Over de ontw


Fig. 1.



slechts kort duurt, daar nu spoedig die groeven optreden die aan de primaten in 't algemeen of aan de Anthropoïden en den mensch meer in 't bijzonder eigen zijn, en waarvan men de homologa bij andere zoogdieren mist. Zooals toch uit Fig. 10*b* te zien is, wordt nu op mediaandoorsnede èn de Lobus anterior èn de Lobus posterior — beide van elkander door den Sulcus primarius (1) gescheiden — door drie groeven in vier kwabjes verdeeld. Bij het zoogdiercerebellum heb ik de vier kwabjes van den Lobus anterior als Lobulus 1, 2, 3 en 4 onderscheiden, dit laatste onmiddellijk voor den sulcus primarius gelegen, de vier kwabjes van den Lobus posterior onderscheidde ik als Lobulus *a* (homoloog met den Nodulus), Lobulus *b* (homoloog met de uvula) Lobulus C_1 (homoloog met de Pyramis) en Lobulus C_2 (homoloog met het komplex van Declive, Folium vermis en Tuber vermis). Zooals uit eene vergelijking met de onderzoekingen van CHARNOCK BRADLEY volgt, komt het in Fig. 9 en 10 geschetste stadium bij den mensch dan ook zeer sterk overeen met een ontwikkelingsstadium dat vóór de definitieve lobulisatie door het cerebellum van andere zoogdieren (varken en konijn) doorloopen wordt. Hoe sterk dan ook het Primatencerebellum in zijn definitieven vorm van dat der overige zoogdieren moge afwijken, het grondplan der lobulisatie is, blijkens de nu geschetste ontwikkelingsperiode niet verschillend van dat der overige mammalia. In de nu volgende periode echter slaat het een eigen ontwikkelingsweg in, er treden, als inleiding tot de lamellisatie van de schors, groeven op die voor de primaten specifiek zijn, en die in de tweede mededeeling zullen worden beschreven.

Scheikunde. De Heer HOLLEMAN biedt eene mededeeling aan van den Heer F. M. JAEGER: *Over „Ortho-Nitro-Benzyltoluïdine"*.

(Mede aangeboden door den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM).

Indertijd is door NORDENSJÖLD het *o-Nitrobenzyl*-derivaat van het *para-Toluïdine*, met smeltpunt van 72° C. onderzocht, en door hem als *tetragonaal* beschreven, met de parameter-verhouding: $a : c = 1 : 0,6230$; de verbinding vertoont slechts éene kombinatie-vorm, nl. $\{111\}$, en is optisch-éénassig; positief. (Bull. Geol. Instit. Upsala, (1892), pag. 84, e.v.; Ref. Zeits. f. Kryst. **24**, 147).

Ter vergelijking heb ik het *o-Nitrobenzyl*-derivaat van het *ortho-Toluïdine* [1]) onderzocht, en deel thans de resultaten hieronder mede.

Uit aceton omgekristalliseerd, waarin de bij 96° C. smeltende ver-

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. **25**.3582.

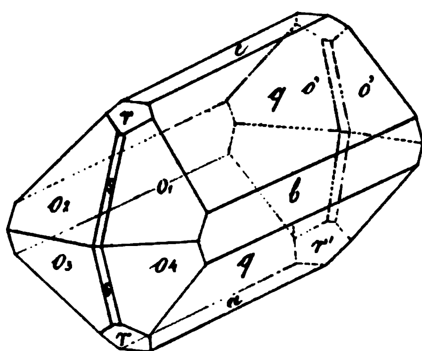
binding zeer oplosbaar is, vormt de stof zeer groote, doorzichtige, lichtgele, of liever lichtgroengele kristallen, welke sterken glans bezitten, en bij langer liggen aan de lucht een meer bruinen tint aannemen. Ook worden wel in de lengte uitgegroeide, prismatische naalden verkregen.

Eerstgenoemde kristallen zijn nagenoeg isometrisch ontwikkeld, en bezitten vele kombinatie-vormen; nauwkeurige metingen waren zeer wel uit te voeren.

Rhombisch-bipyramidaal.

De parameters zijn:

$$a : b : c = 0,8552 ; 1 : 0,6138.$$



o-Nitro Benzyl-*o*-Toluïdine.

Waargenomen vormen: $q = \{021\}$, sterk praedomineerend en glanzend; $o = \{211\}$, breed ontwikkeld, en scherpe reflexen leverend; $r = \{101\}$, goed gevormd en glanzend; $c = \{001\}$, smaller, doch goed reflekteerend; $b = \{010\}$, mat, soms slechts met een enkel vlak voorhanden; meest iets breeder dan c, doch ook wel smaller; $s = \{201\}$, smal, en voor meting ongeschikt; 't symbool is uit het zone-verband afgeleid.

De habitus is meest dikprismatisch volgens de *a*-as; vooral de kleinere kristallen zijn zeer regelmatig gevormd.

	Gemeten:	*Berekend:*
$c : q = (001) : (021) =$	*50° 50′	—
$c : r = (001) : (101) =$	*35 40	—
$b : q = (010) : (021) =$	39 9	39° 10′
$o : r = (211) : (101) =$	27 20	27 10
$o : o = (211) : (21\bar{1}) =$	65 8	65 18
$o : c = (211) : (001) =$	57 26	57 21
$o : o = (211) : (2\bar{1}1) =$	38 46	38 40
$q : o = (021) : (211) =$	53 16½	53 18
$q : r = (021) : (101) =$	59 1′	59 8′
$b : o = (010) : (211) =$	70 38	70 40

Volkomen splijtbaar parallel {021}, duidelijk volgens {211}.

In nagel-olie als immersie-vloeistof is de ligging der elasticiteitsrichtingen op de vlakken van {010}, {021} en {001}, normaal ten opzichte der *a*-as georienteerd. 't Optisch assenvlak is {100}; de eerste middellijn staat loodrecht op {010}. Op de vlakken van {021} is in

konvergent gepolariseerd licht een levendig gekleurd interferentiebeeld zichtbaar; buitengewoon sterke dispersie van rhombisch karakter, met om de eerste middellijn: $\rho > v$. In nagel-olie bedraagt de schijnbare assenhoek ongeveer 49° voor de roode, en ongeveer 46° voor de groene stralen.

De olie deed op {021} oplossingsfiguurtjes ontstaan, welke den vorm hadden van gelijkbeenige trapezia; zij zijn in overeenstemming met de aangegeven symmetrie der kristallen.

Het specifiek gewicht is: *1,278*, bij 15° C.; het aequivalentvolume is: *189,28*, en de topische assen zijn:

$$\chi : \psi : \omega = 6{,}0875 : 7{,}1175 ; 4{,}3688$$

Hoewel van het *para*-derivaat van NORDENSKJÖLD in symmetrie verschillend, is de analogie der beide isomeren toch in de waarde der verhouding $b : c$ duidelijk te erkennen:

o-Nitrobenzyl-para-Toluïdine: a : b : c = 1,000 : 1 : 0,6230.
o-Nitrobenzyl-ortho-Toluïdine: a : b : c = 0.8552 : 1 : 0,6138.

Het verschil in stand van methyl- en amino-groep ten opzichte van elkaar, heeft dus voornamelijk slechts eene variatie der kristalparameters in éene richting ten gevolge.

Scheikunde. — De Heer HOLLEMAN biedt eene mededeeling aan van Dr. F. M. JAEGER: „*Over plaatsings-isomere Dichloornitrobenzolen.*"

(Mede aangeboden door den Heer H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM).

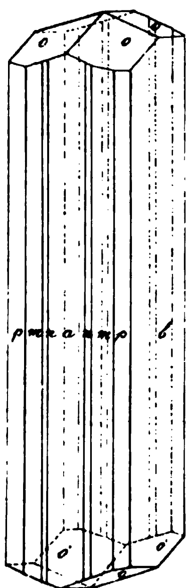
Van de zes theoretisch-mogelijke dichloornitrobenzolen, welke ik voor eenigen tijd ter onderzoek van den heer Prof. Dr. HOLLEMAN ontving, gelukte het, er vier in zóódanig meetbaren vorm te verkrijgen, dat hunne kristallografische bepaling naar wensch te volvoeren was.

Het verkrijgen van behoorlijk ontwikkelde kristallen dezer stoffen, is, ondanks het groot kristallisatie-vermogen der meeste, eene lastige en zeer tijdroovende zaak. Schuld daaraan is voor een deel de zeer groote oplosbaarheid in de meeste organische oplosmiddelen, welke, in verband met de lage smeltpunten dezer verbinding, vaak tot niet onaanzienlijke oververzadiging aanleiding geeft, zoodat, bij de dan plaatsgrijpende spontane kristallisatie, geen goedgevormde individuën, maar moeilijk te onderzoeken kristal-aggregaten ontstaan. Voor een deel echter is ook de bijzondere weekheid der gevormde kristallen oorzaak, dat de meeste kromme vlakken en aanzienlijke geometrische storingen vertoonen. Daarbij worden de vlakken, tijdens het meten, door de warmte der lichtbron spoedig mat, zoodat aldus

de onnauwkeurigheid der metingen nog door de onscherpe begrenzing der signaal-reflexen verhoogd wordt.

Van de onderzochte lichamen zijn de *ortho*-dichloorderivaten beide rhombisch, de *meta*-derivaten waarschijnlijk alle monoklien, en het *para*-dichloorderivaat triklien; alleen de geometrisch goed bepaalde lichamen dezer reeks zijn hier uitvoeriger beschreven. Zij vertoonen in kristalvorm betrekkelijk weinig overeenkomst met elkaar; wel grootendeels een gevolg van de aanzienlijke deformatie van het molekuul door de onderlinge aantrekking der Cl-atomen en der (NO_2)-groep.

Fig. 1.



1-2-Dichloor-3-Nitro-Benzol.

a. 1-2-*Dichloor-3-Nitro-Benzol.*

$C_6H_3 . \underset{(1)}{Cl} . \underset{(2)}{Cl} . \underset{(3)}{(NO_2)}$; smeltpunt: 61° à 62° C.

Uit een mengsel van aethylacetaat en aether kristalliseert deze verbinding, en evenzoo uit ijsazijn, bij zeer langzame verdamping van 't oplosmiddel, in kleurlooze, zijde-achtige naalden, welke door kleine, glanzende pyramidenvlakjes begrensd zijn. (Fig. 1).

Rhombisch-bipyramidaal.

$a : b : c = 0,6472 : 1 : 0,2780.$

Waargenomen vormen: $a = \{100\}$ en $b = \{010\}$, even sterk ontwikkeld en beide zeer glanzend; $p = \{230\}$, $m = \{110\}$, $n = \{430\}$; de laatste vorm is de smalste der drie, en reflekteert minder scherp dan p en m; a vertoont soms eene fijne streeping parallel $o : a$; $o = \{133\}$, glanzend, goede reflexen leverend.

De vertikaal-zone is geometrisch zeer zuiver gebouwd. De aan verschillende kristallen waargenomen hoekwaarden wijken slechts onbelangrijk van de gemiddelde waarden af.

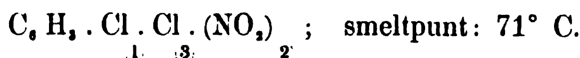
	Gemeten:	*Berekend:*
$a : p = (100) : (230) =$	*44° 9′	—
$o : o = (133) : (1\bar{3}3) =$	*30 51½	—
$p : m = (230) : (110) =$	11 21	11°14′
$m : n = (110) : (430) =$	7 7½	7 1
$n : b = (430) : (010) =$	27 23	27 35½
$a : o = (100) : (133) =$	82 16	82 7
$b : o = (010) : (103) =$	74 36	74 34
$o : o = (133) : (\bar{1}33) =$	15 32	15 46

Goed splijtbaar volgens *o*. Op *m* en *p* zijn in cassia-olie rechthoekige etsfiguurtjes te zien, welke in overeenstemming zijn met de aangegeven symmetrie. In de vertikaal-zone is op alle vlakken de richting der optische elasticiteits-assen georienteerd. Een assenbeeld werd niet waargenomen.

Het specifiek gewicht der naaldjes werd met behulp van kaliumkwikzilverjodide-oplossing bepaald op: 1,721 bij 14° C.; het aequivalent-volume is dus: 111,56, en de topische assen worden:

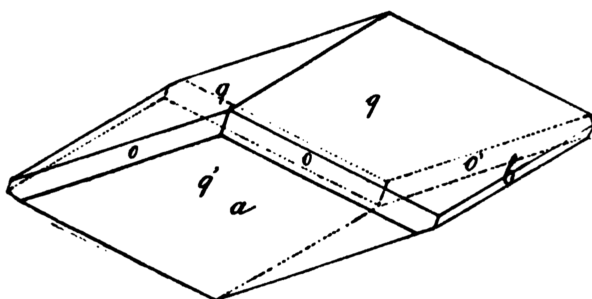
$$\chi : \psi : \omega = 5,5190 : 8,5272 : 2,3706..$$

b. 1-3-*Dichloor-2-Nitro-Benzol.*



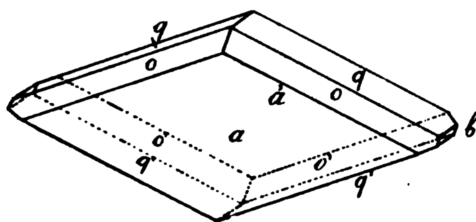
$C_6H_3 . Cl_{(1)} . Cl_{(3)} . (NO_2)_{(2)}$; smeltpunt: 71° C.

Fig. 2a



1-3-Dichloor-2-Nitro-Benzol.

Fig. 2b.



1-3-Dichloor-2-Nitro-Benzol.

Uit zwavelkoolstof kristalliseert deze verbinding in groote, kleurlooze, dunne platen van parallelogramvormigen omtrek, of ook wel in kleinere, dikke kristalletjes, zooals in fig. 2*a* en 2*b* zijn afgebeeld. De kristallen zijn veelal mat, en moeilijk meetbaar; soms echter ook glanzender en glashelder.

Monoklien-prismatisch.

$a : b : c = 0,6696 : 1 : 0,4149.$

$\beta = 87° 51\frac{1}{2}'.$

Waargenomen vormen: *a* = {100}, gewoonlijk sterk vóórheerschend, en altijd scherp reflekteerend; *q* = {011}, glanzend, en wel òf even smal als *o*, òf het breedst van alle ontwikkeld, zoodat de kristallen naar de klino-as kort-prismatisch schijnen; *o* = {111}, gewoonlijk smal, veelal parallel *a* : *o* gestreept, en vrij mat reflekteerend: *b* = {010}, zeer smal, en vaak slechts rudimentair voorhanden.

		Gemeten:	Berekend:
$a : o$	$= (100) : (111) =$	* 58°44′	—
$q : q$	$= (011) : (0\bar{1}1) =$	* 45 2½	—
$a : q$	$= (100) : (011) =$	* 88 1½	—
$o : q$	$= (111) : (01\bar{1}) =$	127 55	128°25′
$o : q$	$= (111) : (011) =$	29 17	29 17½
$a : b$	$= (100) : (010) =$	89 57	90 0
$o : o$	$= (111) : (1\bar{1}1) =$	38 38 (circa)	38 16

Eene duidelijke splijtbaarheid werd niet gevonden.

De uit aceton verkregen kristallen, welke zeer groot, maar zeer dof waren, vertoonen *a* vóórheerschend; dàn *b*; zij zijn volgens de vertikaal-as langgestrekt, en bezitten nog een vorm, welke waarschijnlijk {233} is, met (233) : (100) = 67° 33′, berekend: 67° 24′. Op *a* diagonale uitdooving; 't optisch assenvlak is {010}; éène optische as treedt bijna loodrecht op *a* uit.

Het specifiek gewicht is 1,603, bij 17° C.; het aequivalent-volume: 119,77.

Topische assen : $\chi : \psi : \omega = 5,0596 : 7,5561 : 3,1350$.

Ofschoon de parameter-verhouding $a : b$, en de hoek β bij dit isomeer vergelijkbaar zijn met die van het 1-2-3-derivaat:

1-3-*Dichloor*-2-*Nitro-Benzol*: $a : b = 0,6696 : 1$; $\beta = 87° 52'$

1-2-*Dichloor*-3-*Nitro-Benzol*: $a : b = 0,6472 : 1$; $\beta = 90°$.

zoo zijn beider kristalvormen toch tamelijk verschillend; de verhouding $\frac{b}{c}$ van 't laatste lichaam is ongeveer 1½ maal die van het eerste derivaat.

c. 1-3-*Dichloor*-5-*Nitro-Benzol*.

$C_6 H_3 . \underset{(1)}{Cl} . \underset{(3)}{Cl} . \underset{(5)}{(NO_2)}$; smeltpunt: 65° C.

In alkohol of ijsazijn, in welke oplosmiddelen de verbinding een buitengewoon groot kristallisatie-vermogen openbaart, ontstaan meestal zeer lange, platte zuilen van aanzienlijke dikte, of ook wel rechthoekig of scheef begrensde, licht wijngele, dunne plaatjes. Door de groote weekheid der stof en hare sterke plasticiteit, zijn de kristallen in de meeste gevallen zóózeer vervormd en verwrongen, dat metingen onmogelijk zijn. Bij uiterst langzame verdamping verkrijgt men soms ook wel betere, hoewel steeds zeer vlakken-arme kristallen, Zij bezitten eenen eigenaardigen, aan nitrobenzol herinnerenden reuk.

Monoklien-prismatisch.

$a : b = 0,5940 : 1$; $\beta = 58° 43'$.

Waargenomen vormen: $a = \{100\}$, breed en sterk glanzend; $b = \{010\}$, smaller en minder sterk glanzend; ontbreekt vaak heelemaal; $m = \{110\}$, smal, en $c = \{001\}$, klein, doch zeer goed spiegelend; de habitus is gestrekt naar de c-as, en volgens $\{100\}$ afgeplat.

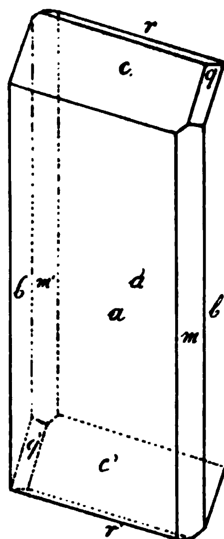
	Gemeten:	*Berekend*:
$b : m = (010) : (110) =$	* 63 5	
$a : c = (100) : (001) =$	* 58 43	—
$a : m = (100) : (110) =$	26 58	26°55′
$m : m = (110) : (\bar{1}10) =$	126 15	126 10
$m : c = (110) : (001) =$	—	62 25
$b : c = (010) : (001) =$	89 57	90 0

Volkomen splijtbaar volgens $\{010\}$, goed volgens $\{001\}$.

Op $\{100\}$ georienteerde uitdooving; op $\{010\}$ onder 28° ten opzichte der vertikaal-ribbe. 't Optisch assenvlak is $\{010\}$; aan den rand van het gezichtsveld is op $\{100\}$ eene optische as zichtbaar; de assenhoek is klein. De richting der vertikaal-as is hier de as van grootste elasticiteit.

Op $\{100\}$ waren ets-verhoogingen waar te nemen, met als omtrek gelijkbeenige trapezia, wier hoekpunten met een in 't midden gelegen punt door rechte lijnen verbonden schijnen; het genoemde punt ligt dichter bij de kleinste, dan bij de grootste der twee evenwijdige zijden van het trapezium. Zij zijn in overeenstemming met de aangegeven symmetrie.

Fig. 3.



1-4-Dichloor-2-Nitro-Benzol.

Het specifiek gewicht is: 1,692, bij 14° C.; het aequivalent-volume is dus: 113,4.

d. 1-4-*Dichloor*-2-*Nitro-Benzol.*

$C_6H_3 . \underset{(4)}{Cl} . \underset{(1)}{Cl} . \underset{(2)}{(NO_2)}$; Smeltpunt: 54°,5 C.

In de meeste oplosmiddelen openbaart deze stof een zeer groot kristallisatievermogen; echter zijn maar zelden meetbare kristallen te verkrijgen, daar de meeste aldus verkregen individuen wegens de groote weekheid van de materie, belangrijke geometrische storingen vertoonen, en veelal kromme en zeer doffe vlakken bezitten.

Indertijd is de kristalvorm onvolledig

bepaald door BODEWIG; hij onderzocht kristallen, welke uit zwavelkoolstof verkregen waren, doch slaagde er niet in, kombinatie's te verkrijgen, welke eene volledige bepaling der kristalparameters veroorloofden. (Zeits. f. Kryst. **1**. 589; Ann. Ch. Phys. (4). **15**. 257).

Uit aceton verkreeg ik verreweg de grootste kristallen, — soms enkele centimeters lang; zij zijn geheel van het prismatische type der door BODEWIG onderzochte kristallen, en bezitten bovendien nog een lateraal-prisma; echter vertoonen ze zulke aanzienlijke storingen en zijn meest zóó mat, dat aan eene nauwkeurige meting niet te denken viel.

't Best slaagde ik door kristallisatie uit aethylacetaat, met een weinig tetrachloorkoolstof vermengd; de aldus verkregen, naar {100} afgeplatte, licht wijngele of kleurlooze kristallen zijn zeer zuiver gebouwd, en laten nauwkeurige meting toe.

Triklien-pinakoïdaal.

$$a : b : c = 0{,}8072 : 1 : 0.8239$$

$$A = 79° 33' \qquad \alpha = 92° 48'$$
$$B = 114° 51\tfrac{1}{2}' \qquad \beta = 112° 51'$$
$$C = 58° 35' \qquad \gamma = 60° 5'$$

Waargenomen vormen: $a = \{100\}$, vóórheerschend, goed spiegelend, beter dan $b = \{010\}$, welke vorm ook smaller is; $c = \{001\}$, zeer glanzend en goed ontwikkeld; $m = \{110\}$, smal, doch goed reflekteerend; $q = \{011\}$, smal, sterk glanzend; $r = \{\bar{1}01\}$, wat breeder, en goede reflexen leverend.

De kristallen zijn afgeplat volgens a, en gestrekt in de richting der c-as.

		Gemeten:	*Berekend:*
$a : c$	$= (100) : (001) =$	* 65° 8½'	--
$a : b$	$= (100) : (010) =$	*121 25	—
$b : c$	$= (010) : (001) =$	*100 27	—
$a : r$	$= (\bar{1}00) : (\bar{1}01) =$	* 50 12½	—
$c : q$	$= (001) : (011) =$	* 45 39	—
$q : b$	$= (011) : (010) =$	54 44	54°48'
$c : r$	$= (001) : (\bar{1}01) =$	64 40½	64 40½
$m : b$	$= (110) : (010) =$	75 23	75 19
$m : a$	$= (110) : (100) =$	46 2	46 6
$r : q$	$= (\bar{1}01) : (011) =$	51 50	51 35
$m : r$	$= (\bar{1}\bar{1}0) : (\bar{1}01) =$	65 36	65 22
$m : q$	$= (110) : (011) =$	62 54	63 3

Zeer volkomen splijtbaar naar {001}; het splijtingsvlak is zeer glanzend.

Op {100} scheeve uitdooving; het bedrag daarvan is klein: slechts circa 7° 40′ ten opzichte der vertikale ribbe; in konvergent licht neemt men op dit vlak een donkere hyperbool waar.

Het specifiek gewicht der kristallen is: 1,696, bij 12° C.; het aequivalent-volume bedraagt dus: 113,20.

De topische assen zijn: $\chi : \psi : \omega = 4,8484 : 6,0065 : 5,1422$.

Physiologie. — De Heer WINKLER biedt eene mededeeling aan van den Heer S. J. DE LANGE: „*Over de uitloopers van gangliëncellen bij rust en vermoeienis.*"

(Mede aangeboden door den Heer C. A. PEKELHARING).

MANOUÉLIAN heeft op het laboratorium van MATTHIAS DUVAL proeven genomen over de mogelijkheid om bij slaap door vermoeienis veranderingen aan te toonen aan de dendriten van de gangliëncellen. Zijn resultaten zijn verschenen in de Comptes Rendus de la Société de Biologie, 28 Févr. 1898 en later.

Hij gebruikte muizen als proefdieren en richtte zijn proeven in als volgt: Een uur lang werd een muis in een kooi heen en weer gejaagd zonder haar rust te gunnen; het vermoeide dier sliep daarna in of bleef ten minste volkomen stil zitten. Het contrôle-dier werd volkomen rustig gehouden. Beide dieren werden daarop gedood en stukjes van de hersenen snel volgens GOLGI gefixeerd. Het resultaat was reeds bij zwakke vergrooting duidelijk: de uitsteeksels van de dendriten zijn verdwenen, in de plaats daarvan zijn aan de dendriten kogelvormige verdikkingen te vinden, teruggetrokken vertakkingen, die zich van de naburige eindvertakking zouden hebben losgemaakt. „On pense, en présence de ces images, à celle d'une sangsue vue comparativement dans l'état d'élongation et dans l'état de rétraction en boule."

Vóór hem heeft RABL-RÜCKHARDT eveneens een hypothese over de amoeboide beweging in de cellen van het centraalzenuwstelsel gegeven, die echter niet op microscopische vondsten steunde (Neurolog. Centralblatt 1890, blz. 199). De onderzoekingen van WIEDERSHEIM aan een levende Crustacee, Leptodora hyalina, en die van PERGENS e. a. aan de retina van Leuciscus rutilus brachten een bevestiging van de vermoedens van RABL-RÜCKHARD.

WIEDERSHEIM heeft de bewegingen der zenuwceluitloopers onder den

microscoop kunnen vervolgen en komt dan ook tot de slotsom: „dasz die centrale Nervensubstanz nicht in starre Formen gebannt, sondern dasz sie activer Bewegungen fähig ist.”

J. Demoor injicieerde honden morfine in letale doses en nam vóór den dood een stukje hersenschors. Ook hij vond evenals Stefanowska, die muizen aetheriseerde, de veranderingen, die Manouélian vond: de uitloopers klein en parelsnoervormig.

Twee Amerikaansche schrijvers, Frank en Weil, hebben echter bij genarcotiseerde dieren die resultaten niet verkregen.

Om zekerheid te krijgen of werkelijk verschillen waarneembaar waren, heb ik op het laboratorium van Prof. Winkler eenige proefnemingen gedaan.

In de eerste plaats zijn de proeven van Stefanowska en Demoor door mij herhaald, zij het dan ook dat ik niet in alle opzichte hetzelfde verrichtte.

De muizen werden niet met aether, doch met chloroform genarcotiseerd: terstond na den dood volgde de decapitatie, de kop werd opgevangen in vloeistof, bereid volgens de door Cox gemodificeerde methode van Golgi en de hersenen onder de vloeistof uitgepraepareerd. Ter contrôle werd een niet genarcotiseerde muis op dezelfde wijze behandeld. Ik kon in de microscopische hersenpraeparaten, die met het vriesmicrotoom verkregen waren, bij beide dieren geen verschillen waarnemen.

Evenmin was dit het geval bij muizen, die ik volgens Demoor met telkens herhaalde doses morphine inspoot, tot de dood intrad.

In de meening, dat de resultaten wellicht minder goed waren, doordat de decapitatie eerst na den dood verricht was, heb ik de proeven van Manouélian nauwkeurig herhaald.

Een muis werd in een draaiende kooi geplaatst, zoodat het diertje loopen moest. Door een watermotortje werd de kooi in beweging gehouden. Gedurende 4 uur werd de beweging voortgezet, het proefdier was dus doodmoe. Intusschen was het contrôledier in het donker gehouden, ingepakt in watten. Na afloop van dien tijd werden beide dieren snel gedecapiteerd, de kop in de fixeerende vloeistof opgevangen en de hersenen daarin uitgepraepareerd.

Na $2^1/_2$ maand werd in celluloidine ingesmolten en van beide hersenen seriecoupes gemaakt in frontale richting. Op deze wijze was het mogelijk vergelijkbaar materiaal te krijgen.

Ter verdere contrôle werd nogmaals een paar muizen opgeofferd, ten einde met de methode van Nissl aan te toonen, dat de bekende veranderingen in de verdeeling van de gemakkelijk tingeerbare deelen van het protoplasma der zenuwcellen aanwezig waren. Terwijl toch

S. J. DE LANGE. „Over de uitloopers van gangliëncellen bij rust en vermoeienis."



Zenuwcellen uit den ammonshoorn van een door 4 uur loopen uitgeput proefdier.

in normale omstandigheden het zich electief kleurende deel van het protoplasma der gangliencellen in klompjes verdeeld is, lossen die klompjes zich bij vermoeienis meer en meer op en wordt derhalve de tinctie van het cellijf homogeen (plasmolyse, chromatalyse).

Deze veranderingen zijn aan de gangliencellen van het vermoeide proefdier duidelijk aanwezig: de vermoeienis was exquisiet.

De praeparaten volgens de door Cox gemodificeerde methode van GOLGI vertoonen nu schoone vertakkingen zoowel bij het niet vermoeide, als bij het afgematte proefdier. In de aan het laatste dier ontleende photografische afbeelding, welke hiernevens gaat vindt men geen spoor van ingetrokken uitsteeksels, of kogelvormige verdikkingen, evenmin een paarlsnoervorm.

Nevengaande afbeelding geeft gangliencellen te zien uit den Ammonshoorn van het vermoeide proefdier en overal elders in de hersenschors waren deze cellen, niet te onderscheiden van die van het contrôle-dier.

Het is mij dus niet mogen gelukken volgens deze methode veranderingen door sterke vermoeienis aan te toonen.

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM biedt eene mededeeling aan van den Heer F. M. JAEGER: „*Over mengbaarheid in den vasten agregaattoestand en isomorfie bij koolstofverbindingen.*" (Eerste mededeeling).

(Mede aangeboden door den Heer A. F. HOLLEMAN).

Sedert de ontdekking der isomorfie door MITSCHERLICH, is het vermogen van isomorfe verbindingen, om bij menging met elkaar, eene homogene vaste fase van kontinu-variabele samenstelling te kunnen vormen aan talrijke gevallen experimenteel gedemonstreerd.

In later jaren zijn theoretische beschouwingen over het verloop der smeltkrommen bij stoffen, welke zulke mengingsreeksen kunnen geven, door verschillende onderzoekers opgesteld, en heeft men, aanknoopend aan de leer van het fasen-evenwicht, en met behulp van thermodynamische ontwikkelingen, een eenigszins volledig beeld ontworpen, van de bijzondere gevallen, welke bij lichamen van de genoemde soort mogen verwacht worden.

Omgekeerd echter is het niet geoorloofd uit 't verloop der smeltkromme of oplosbaarheidslijnen *alleen*, besluiten te trekken op voorhanden „isomorfie". Immers sedert het begrip der „vaste oplossingen" zijne intrede in de chemie deed, heeft het experiment reeds talrijke gevallen

leeren kennen, waarin amorfe, en ook wel gekristalliseerde vaste oplossingen bestaan tusschen lichamen, welke òf in *geen*, òf in onbekend kristallonomisch verband tot elkaar staan. Men denke b.v. slechts aan de amorfe glazen, anderzijds aan de kristallijne mengsels van ijzerchloride en salmiak. Bijzonder frappant wordt deze dwaling gevoeld in de chemie der koolstofverbindingen : men kent niet slechts kontinue reeksen van kristallijne mengsels tusschen morfotroopverwante, koolstofhoudende derivaten, zooals bij MUTHMANN's teephtaalzuurderivaten, — maar ook bij organische molekulen, die weinig of niets met elkaar te maken hebben, is zulke menging, ook in gekristalliseerden toestand, gekonstateerd.

Meer in 't bijzonder zijn het BRUNI en zijne mede-arbeiders, die uit lange reeksen van kryoskopische bepalingen besluiten, dat de meest ongelijksoortige organische stoffen „mengkristallen" en „vaste oplossingen" met elkaar geven kunnen, en die aldus heele reeksen van „isomorfe verbindingen" opstellen, van welker kristallonomisch verband op enkele uitzonderingen na, niet alleen niets bekend is, maar van welke de kristallograaf wel à priori de waarschijnlijkheid van „isomorfie" zeer gering zal achten.

In elk geval is de betrekking, welke tusschen „kristallonomische vormverwantschap" en „mengbaarheid" bestaat, nog in 't geheel niet bekend. Zijn lichamen „isomorf", d.w.z. bezitten gekristalliseerde fasen geordende molekulaire strukturen, welke uit elkaar door geringe deformatie ontstaan kunnen gedacht worden, — dàn kunnen zulke fasen, gemeenlijk eene homogene meng-fase van variabele samenstelling leveren, en zullen hunne op 't fasen-evenwicht gebaseerde betrekkingen het verloop kunnen hebben, welke de theorie aanwijst. Maar het omgekeerde is geenszins het geval : en de vraag naar al of niet aanwezige „isomorfie" kan *enkel en alleen* door gedetailleerd kristallonomisch onderzoek bevestigd en afdoende beantwoord worden.

Vooral kan het probleem belang hebben, voorzooverre het betrekking heeft op het vaststellen der *grenzen*, waarin morfotroopverwante molekuulsoorten zulk eene „mengbaarheid" kunnen vertoonen. Immers 't woord „isomorfie" heeft betrekking op eene reeks bijzondere gevallen bij eene serie veel algemeener verschijnselen der kristallonomie, nl. op diè, welke het verband uitdrukken tusschen de chemische konstitutie der lichamen, welke in substitutie-verband tot elkaar staan, met den hun eigen kristalvorm, welke verschijnselen onder den naam van „morfotropie" saamgevat worden. Treedt de chemische verwantschap van zulke substitutie-derivaten *binnen* zekere grenzen, dan zullen morfotrope stoffen „iso-morfotroop" kunnen

worden, en zich dan ook in begrensde of zelfs misschien wel in onbegrensde verhouding met elkaar kunnen mengen. En is de verwantschap van zulke lichamen andermaal zóó innig geworden, dat aan hunne kristal-strukturen op grond van *al* hunne fysische eigenschappen eene bijna identieke geaardheid moet worden toegeschreven, dàn worden zulke iso-morfotrope stoffen werkelijk „isomorf" en is menging steeds mogelijk.

Uit het gezegde volgt, dat het begrip der „isomorfie" eene zekere gradatie toelaat; de kristallonoom alleen kan den graad van „isomorfie" in elk geval schatten, door de grootte te meten, welke de parameters der molekulaire struktuur in de te vergelijken gevallen aanwijzen, en vooral door de anologie in de kohesie-verschijnselen der kristalfase te bestudeeren. Naarmate de verschillen in de waarden der genoemde molekulaire struktuur-parameters kleiner zijn, en naarmate eene meer volledige overeenkomst in splijtingsrichtingen en oppervlakte-geaardheid der gelijksoortige begrenzingsvlakken aanwezig is, is eene innigere isomorfie voorhanden, en wordt de waarschijnlijkheid voor algeheele mengbaarheid in gekristalliseerden toestand tegelijk grooter.

Dat er in de gevallen, welke Bruni onderzocht, inderdaad zulke van *echte* isomorfie aanwezig kunnen zijn, — daaraan valt niet te twijfelen, en het volgend onderzoek moge dat zelfs bewijzen. Maar dat vele der als „isomorfie" gekwalificeerde gevallen van mengbare stoffen, slechts gevallen van isomorfotropie, of zelfs slechts van morfotropie binnen relatief wijde grenzen zullen kunnen zijn, — mag evenmin uit het oog verloren worden.

Een en ander maakt het hoogst gewenscht, een omvangrijk onderzoek van organische lichamen op hunne mengbaarheid in den vasten toestand in te stellen, en hand in hand te doen gaan met een naar hunnen kristalvorm, om aldus over een en ander meer licht te verkrijgen. Eene eerste bijdrage daartoe levert het volgende onderzoek.

I. Nitro-, en Nitrosoderivaten der benzolreeks.

Naar aanleiding van enkele kristallografische feiten was ik reeds lang van plan, de morfotropische werking van NO_2-, en NO-substitutte in aromatische molekulen aan een nader onderzoek te onderwerpen. Nieuw belang kreeg de zaak voor mij door de waarneming van de omzetting van *o-Nitrobenzaldehyde* in *o-Nitroso-benzoëzuur* in gekristalliseerden toestand onder den invloed van 't licht, en door eene recente verhandeling van Bruni en Callegari (Gazz. Chim. It. (**1904**), **34**. II, 246), welke onderzoekers op grond van kryoskopische afwijkingen, tot de vorming van vaste oplossingen besluiten. Laatstgenoemde onderzoekers komen o.m. tot de volgende konklusie's:

1. In 't algemeen kunnen aromatische *nitroso*-derivaten vaste oplossingen vormen met de overeenkomstige *nitro*-derivaten.

2. In die vaste oplossingen, zoowel als in de vloeibare, welke eene groene kleur bezitten, hebben de nitroso-verbindingen enkelvoudige molekuulgrootte.

Vooral de eerste konklusie wenschte ik aan een nader onderzoek te toetsen.

a. *Para-Nitro-Diaethyl-Aniline en Para-Nitroso-Diaethyl-Aniline.*

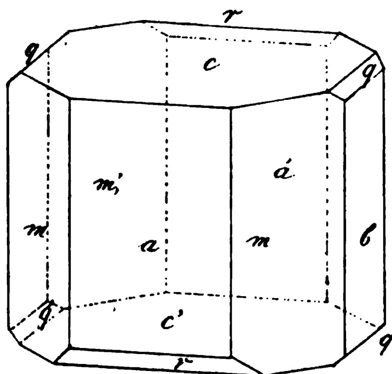
Vooreerst heb ik de reeds vroeger, door SCHRAUF en mijzelve [1]) verrichte onderzoekingen over 't *p-Nitro-diaethyl-aniline* uitgebreid. Daar ik de kristallen van het *nitroso*-derivaat, alleen naar eisch uit aethylacetaat + ligroïne kon verkrijgen, — zoo moesten eveneens de kristallen der *nitro*-verbinding uit hetzelfde oplosmiddel gevormd worden, om beide lichamen, onder dezelfde konditie's gevormd, scherp met elkaar te kunnen vergelijken.

1. p-Nitro-diaethyl-aniline.

$C_6H_4.(NO_2).N(C_2H_5)_2$; *smeltpunt*: 73°,6 C.

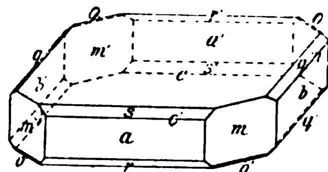
Kristallen uit aethylacetaat + ligroïne. (Fig. 1).

Fig. 1.



p-Nitrodiaethylaniline, uit aethylacetaat.

Fig. 2.



p-Nitrodiaethylaniline, uit alkohol.

Kortprismatische, of naar de *b*-as iets gestrekte, naar {100} afgeplatte, bruingele kristallen, met schoonen roodvioletten weerschijn op {001}.

Monoklien-prismatisch.

$$a : b : c = 1,0342 : 1 : 1,9788.$$
$$\beta = 80°34'.$$

De metingen, etc., zijn identiek met de vroeger door mij aange-

[1]) JAEGER, Z. f. Kryst. **40**. 127. (1905); cf ibid. **11**, 105, Ref.

F. M. JAEGER: „Over mengbaarheid in den vasten agregaattoestand en isomorfie bij koolstofverbindingen" (Eerste mededeeling).

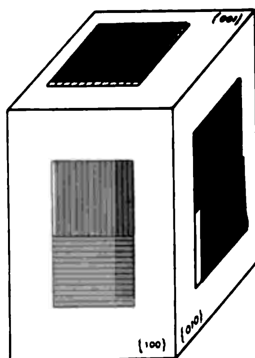


Fig. 3.

Pleochroïsme van p-Nitro-diaethyl-aniline.

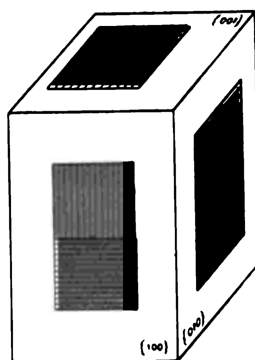


Fig. 5.

Pleochroïsme van p-Nitroso-diaethyl-aniline.

gevene. Alleen de habitus der kristallen is een andere dan die der vroeger uit alkohol verkregen kristallen (Fig. 2); *c* en *m* geven ideale reflexen; *a* zeer goed, doch vaak wat gekromd. Alleen *c* heeft een violetten weerschijn; het reflex is licht-lila gekleurd, Etsfiguren op {100} waren in overeenstemming met de aangegeven symmetrie.

Zeer volkomen splijtbaar parallel {001}; goed naar {010}, met schulpachtige breukvlakte.

Optisch gedrag. Het optisch gedrag der verbinding is hoogst merkwaardig. (Fig. 3).

Vooreerst zijn de kristallen sterk pleöchroïtisch; op {001}, zwavelgeel en bloedrood; de arceering geeft de trillingsrichting der gepolariseerde stralen aan; op {010}, geel en oranje; op {100}, geel en oranjegeel. Op {001} ziet men in konvergent licht twee roode absorptiehyperbolen, als de zich openende armen van een assenkruis.

Op {100} is een excentrisch assenbeeld waar te nemen; de assenhoek is zeer klein, zoodat er schijnbaar een éénassig beeld voorhanden is, met eene kruising der assenvlakken voor rood en groen licht. De assen voor rood liggen in een vlak || *b*-as, voor groen in een || *c*-as. De hoek voor de roode stralen is kleiner dan voor de groene. De dubbelbreking is positief; de eerste middellijn helt *in* 't symmetrievlak ten opzichte van de normaal op {100}; er is dus tegelijk eene geneigde en eene horizontale dispersie voorhanden.

De hellingshoek is iets grooter dan bij 't nitroso-derivaat.

2. p-Nitroso-diaethyl-aniline.

Voor eenigen tijd [1]) heb ik over het *para-Nitroso-diaethylaniline:* $C_6H_4(NO)_{(4)}\ N(C_2H_5)_{2(1)}$, met smeltpunt van 82,2°C, enkele voorloopige mededeelingen gedaan. Het is mij sedert dien gelukt deze verbinding in voor onderzoek meer geschikten vorm te verkrijgen, om aldus de verwantschap met het overeenkomstige *para-Nitro*-derivaat scherper vast te stellen.

De in genoemde verhandeling beschreven kristallen hadden het voorkomen van smaragdgroene, rechthoekige plaatjes, welke het best uit aceton verkregen werden. Zij zijn zeer arm aan kombinatie-vormen, en vertoonen slechts $a = \{100\}$ praedomineerend, $m = \{110\}$ en $b = \{010\}$, terwijl $c = \{001\}$ gewoonlijk slechts rudimentair voorhanden is. Zij werden als monoklien-prismatisch bepaald, met $\beta = 85°53'$ circa, en $a : b = 1{,}0166 : 1$; op {100} is een interferentiebeeld zichtbaar, onder geringe helling met de normaal op dat vlak; de assenhoek is klein,

---

[1]) F. M. JAEGER, Ueber morphotropische Beziehungen bei den in der Amino-Gruppe substituirten Nitro-Anilinen. Z. f. Kryst. **40**. (1905), 113—146; zie p. 140.

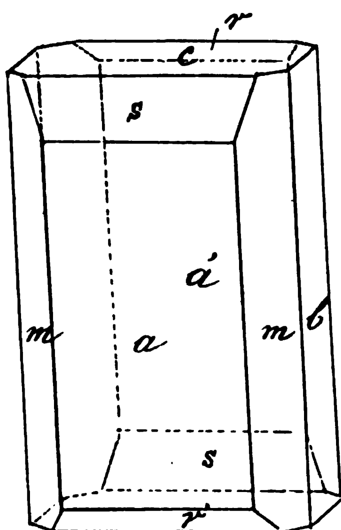
de dispersie gemiddeld, met $\varrho < v$ om de scherpe bissectrix, de dubbelbreking is positief.

Nauwkeuriger onderzoekingen hebben, zooals blijken zal, deze gegevens in hoofdzaak bevestigd. Het betere materiaal verkreeg ik uit een mengsel van aethylacetaat en ligroïne, waarin de verbinding bij verwarming werd opgelost. Bij langzame verdamping ontstaan rechthoekig omgrensde, dikkere plaatjes, of ook wel smaragdgroene prisma's, welke op enkele vlakken een prachtigen, violetten weerschijn bezitten. Zij vertoonen bijzonderen glans, en slechts zelden eene kromming van {100}; zeer nauwkeurige bepalingen konden dus worden uitgevoerd.

De symmetrie is *monoklien-prismatisch*: de assenverhouding:

$$a : b : c = 1{,}0178 : 1 : 1{,}9611.$$
$$\beta = 85°43'.$$

Fig. 4.



p-Nitroso-diaethylaniline.

Waargenomen vormen: $a = \{100\}$, het breedst van alle ontwikkeld, en goed reflekteerend, soms iets gekromd; $m = \{110\}$ en $b = \{010\}$, ongeveer even sterk ontwikkeld, b gewoonlijk iets breeder, soms echter ook veel smaller dan m, en veel scherper reflekteerend, met licht-violet reflex; $c = \{001\}$, ideaal reflekteerend, eveneens met violet reflexbeeld; $r = \{\bar{1}02\}$, glanzend, meest smaller, soms iets beter ontwikkeld, en scherp reflekteerend; de reflexen zijn vaak violet, meest echter ongekleurd of geel-achtig; $s = \{101\}$, breed, doch zeer mat, en slechts bij benadering meetbaar; $t = \{\bar{1}.0.13\}$, als vicinaalvorm zeer smalin enkele gevallen waargenomen.

De habitus der kristallen is gestrekt volgens de vertikaal-as, met afplatting naar {100}.

		Gemeten:	*Berekend:*
$a : c$	$= (100) : (001) =$	*85°43'	—
$a : m$	$= (100) : (110) =$	*45 25½	—
$c : r$	$= (001) : (\bar{1}02) =$	*45 59½	—
$r : a$	$= (\bar{1}02) : (\bar{1}00) =$	48 19	48°17½'
$a : s$	$= (100) : (101) =$	26 39	26 29
$s : c$	$= (101) : (001) =$	59 4	59 14
$c : m$	$= (001) : (110) =$	87 5	87 0
$m : b$	$= (110) : (010) =$	44 33	44 34½
$m : r$	$= (\bar{1}10) : (\bar{1}02) =$	62 11	62 9½
$m : s$	$= (110) : (101) =$	52 0 (circa)	51 5

De kristallen splijten uiterst volkomen naar {001}, met glanzend scheidingsvlak; onvolkomen naar {010}, met schulpachtige breuk. Etsfiguren werden niet verkregen.

Optisch gedrag. De verbinding vertoont merkwaardige optische eigenschappen.

Vooreerst de prachtige, violette reflexie van de vlakken {001}, {010} en {$\bar{1}$02}, welke op de overige vlakken gemist wordt. Van eene streeping dezer vlakken is deze weerschijn niet afkomstig. Splijt men een kristal volgens *c* of *b*, dan heeft het scheidingsvlak eveneens dien weerschijn, en ook eene streep, met de kristallen op porcelein gemaakt, vertoont hetzelfde verschijnsel. De lichtreflexen van de goniometerlamp, op deze vlakken, zijn prachtig licht-lila gekleurd; op de andere vlakken wit, soms geelachtig.

Dan vertoont de verbinding op {100}, {010} en {010} het pleöchroïtisch gedrag, zooals in fig. 5 is afgebeeld; de arceering geeft weer de trillingsrichting der beide gepolariseerde stralen aan, welke volgens de normaal op 't resp. vlak invallen. Op {100} is een onderscheid alleen bij dikkere kristallen waarneembaar, op {001} zijn de kleuren lichtgroen en donker, eenigzins blauwachtig groen; op {010} is 't verschil 't sterkst, n.l. lichtgroen en donkerviolet; de laatste kleur is inderdaad, zooals me bleek, geen oppervlakte-weerschijn, maar de kleur der fase bij *doorvallend* licht. Op {001} zijn zwakke absorptiebundels van hyperbolischen vorm waarneembaar, gelijkend op een zich bij draaiing van de tafel openend assenkruis.

Het optisch assenvlak is bijkans horizontaal; de spitse middellijn maakt een kleinen hoek met de normaal op {100}. In konvergent licht is een zeer schoon assenbeeld waarneembaar, met kleinen assenhoek en eene middelsterke dispersie van rhombisch karakter; de dispersie van genoemde middellijn is $\rho < v$, de dubbelbreking is positief.

Als wij de kristallonomische assen resp. a, b, c noemen, is dus de optische oriënteering van het elasticiteits-ellipsoïde in dezelfde volgorde; γ, β, α, — waarin $\alpha > \beta > \gamma$. De dubbelbreking is zwak.

Op {100} en {001} georiënteerde uitdooving; op {010} was de zeer kleine hellingshoek der elasticiteits-as met de vertikaal-as, wegens de sterke absorptie niet voldoende scherp vast te stellen; ze is niet van 90° te onderscheiden.

Het specifiek gewicht der kristallen werd bij 15° C. bepaald op: 1,240; het aequivalent-volume is dus: 143,53, en de topische assen worden:

$$\chi : \psi : \omega = 4,2363 : 4,1623 : 8,1626\,.$$

De volkomen *isomorfie* van *p-Nitrodiaethylaniline* en *p-Nitroso-*

diaethylaniline is hiermede ten volle bewezen. Ter vergelijking stel ik hiernevens de eigenschappen van beide lichamen naast elkaar.

p-Nitro-diaethyl-aniline :

Monoklien-prismatisch.

$a : b : c = 1{,}0342 : 1 : 1{,}9788.$

$\chi : \psi : \omega = 4{,}4276 : 4{,}2807 : 8{,}4710.$

$d = 1{,}225$

$v = 158{,}36$

Hoekwaarden :

(110) : (100) = 45° 34′

(100) : (10$\bar{2}$) = 51° 13′

(100) : (001) = 80° 34′

In aethylacetaat + ligroïne is de habitus afgeplat naar {100} en gestrekt naar de *c*-as; ook wel volgens de *b*-as.

Zeer volkomen splijtbaar naar {001}, goed volgens {010}, met schelpachtige breuk.

Op {001} violette weerschijn.

Optische orienteering : γ, β, α.

Dubbelbreking positief.

Op {100}, weinig hellend een assenbeeld met kleinen assenhoek; assenvlak parallel de *b*-as voor de roode, parallel de *c*-as voor de groene stralen ; dispersie : $\rho < v$.

Kleur : bruingeel.

Sterk pleochroïtisch : bloedrood-geel-oranje.

Op *c* absorptiebundels.

p-Nitroso-diaethyl-aniline :

Monoklien-prismatisch.

$a : b : c = 1{,}0178 : 1 : 1{,}9611.$

$\chi : \psi : \omega = 4{,}2363 : 4{,}1623 : 8{,}1626.$

$d = 1{,}240$

$v = 143{,}53$

Hoekwaarden :

(110) : (100) = 45° 25½′

(100) : (10$\bar{2}$) = 48° 17½′

(100) : (001) = 85° 43′

In aethylacetaat + ligroïne is de habitus afgeplat naar {100} en gestrekt naar de *c*-as.

Zeer volkomen splijtbaar naar {001}, goed volgens {010}, met schelpachtige breuk.

Op {001}, en op {010}, {$\bar{1}$02} violette weerschijn.

Optische orienteering : γ, β, α,

Dubbelbreking positief.

Op {100}, weinig hellend, een assenbeeld met kleinen assenhoek; assenvlak parallel de *b*-as; rhombische dispersie : $\rho < v$.

Kleur : smaragdgroen.

Sterk pleochroïtisch : violet-lichtgroen-blauwgroen.

Op *c* absorptiebundels.

Er is niet de minste twijfel, of aan beide lichamen komt een geheel analoge molekulaire struktuur toe : splijtbaarheid, optische orienteering en oppervlaktegeaardheid der kristalvlakken, stemmen geheel overeen.

Uit gemengde oplossingen van beide komponenten ontstaan groenzwarte, kleinkristalliseerende mengkristalletjes, met levendigen staalblauwen weerschijn.

Als bij verreweg de meeste isomorfe mengsels, is 't kristallisatievermogen aanzienlijk kleiner dan bij elk der komponenten afzonderlijk. Onder den mikroskoop zijn deze mengkristalletjes dunne, olijfgroene plaatjes, welke op hun vóórheerschend vlak weinig of geen pleochroïsme vertoonen. In konvergent licht is een prachtig interferentiebeeld waar te nemen: geringe neiging ten opzichte van de normaal op 't horizontale vlak, elliptische ringen, en kleine assenhoek, echter *grooter* dan in beide komponenten. De dubbelbreking is positief; de dispersie heeft rhombisch karakter en vertoont: $\varrho < v$.

Uit de laatste moederloogen komen mengkristallen van lichtere kleur, welke zijdeachtige naalden met geringeren oppervlakte-weerschijn als boven voorstellen. Overigens zijn zij optisch voortzettingen der zooeven beschreven mengkristallen. Uit de mengsels der beide komponenten in den gesmolten toestand zetten zich deze mengkristallen met prachtig staalblauwen glans tegen den wand van 't buisje af.

Een inzicht in 't gedrag der beide isomorfe lichamen in den vloeistoftoestand levert het onderzoek der smeltkromme van binaire mengsels. Wegens de donkere kleur der smelt, werd langs grafischen weg het verloop der afkoelingskromme nagegaan; de bepalingen geschiedden als gewoonlijk, in 't apparaatje volgens Van Eijk. Opgemerkt zij, dat al deze smelten tot vaste fasen stollen, welke eveneens een prachtigen violetten of blauwen weerschijn bezitten,

Het nitro-derivaat heeft eene grootere latente smeltwarmte dan het nitroso-derivaat; in beide gevallen was het kalorisch effekt bij de stolling echter zeer goed waarneembaar. De benedenste stollingslijn is aanzienlijk minder scherp te bepalen dan de bovenste.

Aldus werd gevonden:

Een mengsel van 100 °/₀ *p-Nitro*-deriv. en 0 °/₀ *p-Nitroso*-d. smolt bij: 73°,6 C.

Een mengsel van 85,14 °/₀ *p-Nitro*-derlv, en 14,86 °/₀ *p-Nitroso*-d. begint te stollen bij: 75°,2 C., en eindigt te stollen bij: 74°,9 C.

Een mengsel van 72,5 °/₀ *p-Nitro*-d. en 27,5 °/₀ *p-Nitroso*-d. begint te stollen bij: 76°,2 C., en eindigt te stollen bij: 75°,9 C.

Een mengsel van 54,4 °/₀ *p-Nitro*-d. en 45,6 ₀/₀ *p-Nitroso*-d. begint te stollen bij: 77°,6 C., en eindigt te stollen bij: 77°,3 C,

Een mengsel van 38,64 °/₀ *p-Nitro*-d. en 61,36 °/₀ *p-Nitroso*-d. begint te stollen bij: 78°,2 C., en eindigt te stollen bij: 77°,9 C.

Een mengsel van 10,0 °/₀ *p-Nitro*-d. en 90,0 °/₀ *p-Nitroso*-d. begint te stollen bij: 80°,8 C., en eindigt te stollen bij: 80°,6 C.

Een mengsel van 0 °/₀ *p-Nitro*-d. eu 100 °/₀ *p-Nitroso*-d. smolt bij: 82°,2 C.

De samenstelling is gegeven in molekuul-procenten.

In fig. 6 is het verloop der smeltkromme grafisch voorgesteld, en de dubbele lijn voor begin-, en eindstolpunten weergegeven. Men ziet, dat het karakter der lijn op eene kontinue reeks van mengkristallen wijst; het gemiddeld temperatuur-interval tusschen begin-, en eindstolling bedraagt ongeveer 0°,3 C.

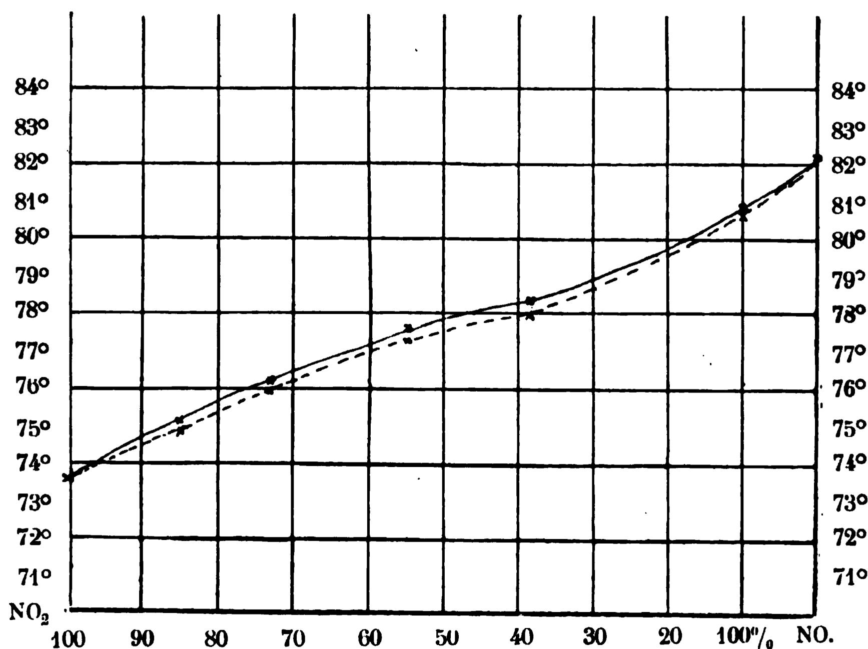


Fig. 6.

Uit het onderzoek blijkt dus eenerzijds de volledige isomorfie van *p-Nitro-diaethylanaline* en *p-Nitroso-diaethyl-aniline* en andererzijds hunne volkomen mengbaarheid in den vasten staat.

Scheikunde. — De Heer Bakhuis Roozeboom biedt eene mededeeling aan van den Heer J. J. van Laar: *„Over de verschillende vormen en overgangen der grenslijnen bij gedeeltelijke mengbaarheid van twee vloeistoffen."*

(Mede aangeboden door den Heer J. M. van Bemmelen).

1. In een voorgaande Verhandeling [1]) toonde ik aan, dat wanneer een der beide componenten van een binair mengsel *anomaal* is, de T, x-voorstelling der spinodale lijn, en dus ook die der connodale lijn, de z.g. verzadigings- of grenskromme $x = f(T)$, verschillende aldaar

1) Deze Verslagen van 28 Jan. 1905.

geteekende vormen kan aannemen, welke geleidelijk in elkaar kunnen overgaan. Het hangt daarbij hoofdzakelijk slechts af van de grootte van den *kritischen druk* van den normalen, in verband met dien van den anomalen component, welke der verschillende vormen zich bij een bepaald stoffenpaar zal voordoen.

Een bevestiging van de door mij ontwikkelde theorie, d.w.z. van de uit de algemeene vergelijkingen door mij afgeleide gevallen en overgangen, wordt gevonden in de omstandigheid, dat men die gevallen en overgangen *in geheel dezelfde volgorde bij een en dezelfde stof* kan realizeeren, en wel door *uitwendigen druk*. Evenals bij *verschillende* normale stoffen als tweede component de in fig. 7 l. c. geteekende vorm bij betrekkelijk *lage* kritische drukken (t. o. v. dien van den anomalen component) ontstaat, en die van fig. 2 l. c. bij betrekkelijk *hooge* kritische drukken, zoo zal ook bij een zelfde paar stoffen de vorm van fig. 7 bij betrekkelijk *lagen* uitwendigen druk kunnen gerealizeerd worden, en die van fig. 2 bij betrekkelijk *hoogen* uitwendigen druk, terwijl wederom bij tusschenliggende drukken al de overgangsgevallen in dezelfde volgorde zullen terugkeeren.

2. Wij hebben daartoe slechts een blik te slaan op de p,T-voorstelling van de verschillende grenskrommen bij *aethaan* en *methylalcohol*, zooals die door KUENEN [1]) naar aanleiding zijner experimenteele bepalingen is ontworpen (zie fig. 1). Uit den vorm der van C_2 (de hoogste kritische temperatuur, die van CH_3OH) uitgaande kromme, welke de drukken aangeeft, waarbij bij verschillende temperaturen de twee coëxisteerende phasen samenvallen, en waarboven dus volledige homogeniteit intreedt, ziet men nl. terstond, dat al naar de grootte van den druk *een* kritisch mengpunt a kan voorkomen (bij de drukken 1 en 2), *twee*, nl. a en b, c (bij 3), *drie* nl. a, b en c (bij 4); weer *twee*, d.w.z. (a, b) en c (bij 5), en eindelijk wederom *een*, nl. c (bij 6). (zie ook fig. 2).

Nog duidelijker komt dit alles uit, wanneer men een *ruimte*-voorstelling ontwerpt in verband met fig. 1 en van eenige achtereenvolgende p,x-doorsneden. In fig. 1 stellen D_1 en D_2 de dampdruklijnen der beide componenten voor; ΔM is de driephasendruklijn, welke in M, waar de gasphase 3 met de aethaanrijkste vloeistofphase 1 samenvalt, plotseling wordt afgebroken, omdat zij daar de kritische lijn, d.w.z. de lijn der plooipunten P, nl. C_1C_2, ontmoet. Voorbij M bestaat er slechts coëxistentie tusschen de *fluide* phase 3, 1 en de alcoholrijkste vloeistofphase 2. Het is het evenwicht tusschen deze

[1]) Phil. Mag. (6) 6, 637—653, speciaal p. 641 (1903).

laatste twee phasen, waarvan in fig. 2 bij verschillende drukken de T, x-voorstelling is ontworpen. (De gestippelde grenslijn 0 geldt voor een druk beneden den kritischen druk van den tweeden, en boven dien van den eersten component). Voor het driephasenevenwicht tot aan M geldt onder den (veranderlijken) driephasendruk de T, x-voorstelling van fig. 3. In fig. 4 is de bedoelde ruimtevoorstelling geteekend, welke nu verder vanzelf duidelijk is [1]). Voor de verschillende hoogere drukken zijn daarin de correspondeerende T, x-doorsneden geteekend.

Opmerking. Van C_2 af (zie fig. 1) tot aan het maximum bij 126°, waar a en b samenvallen, en ook van het minimum bij 26° af, waar b en c samenvallen, tot aan de laagste temperaturen, zal drukvermeerdering de kritische mengtemperatuur Q *verlagen*, en zullen deze mengpunten in de T, x-doorsneden bij standvastigen druk (zie fig. 2) *boven*mengpunten zijn. Daarentegen zal van het maximum bij 126° af tot aan het minimum bij 26° drukvermeerdering de kritische mengtemperatuur *verhoogen*, en zullen de bedoelde mengpunten *beneden*-mengpunten zijn.

Dat drukvermeerdering, zooals uit fig. 1 en de p, x-voorstellingen blijkt, de menging ten slotte steeds *bevordert* — zoowel in het geval van een bovenmengpunt als in dat van een benedenmengpunt — is ook in overeenstemming met de T, x-voorstelling van fig. 2. Immers bij een *boven*mengpunt (zie ook fig. 5) zal een punt A, *binnen* de grenslijn gelegen, bij drukverhooging, waarbij T_0 naar het lagere punt T_1 wordt verschoven $\left(\frac{dT}{dp}\right.$ is n.l. *negatief*, zooals wij boven zagen), *buiten* de nieuwe grenslijn komen te liggen. En dit zelfde zal blijkbaar het geval wezen bij een *beneden*mengpunt, waar $\frac{dT}{dp}$ *positief* is.

Tot het behandelde type behoort ook $SO_2 + H_2O$, $C_2H_6 + H_2O$, en ook *aether* en *water*. Dit laatste mengsel met dit onderscheid alleen, dat hier de samenstelling van de dampphase voortdurend *tusschen* de beide vloeistofphasen inligt (zie fig. 3*a*). KUENEN [2]) vond, dat bij 201° de dampphase samenvalt met de aetherrijkste vloeistofphase. De driephasendruk is dan 52 atm. (Bij C_1 is $T_1 = 195°$, $p_1 = 38$ atm).

De p, x-voorstellingen zouden thans een *maximum-dampdruk* ver-

[1]) Deze ruimtevoorstelling (zonder de T, x-doorsneden) was reeds onafhankelijk van mij door BÜCHNER ontworpen; doch niet in zijn Verhandeling (V. K. A. v. W. 28 Jan. 1905) opgenomen.

[2]) Z. f. Ph. Ch. **28**, 342—365, speciaal p. 352 (1899).

toonen, indien de beide vloeistofphasen 1 en 2 identiek konden worden. In verband hiermede zal de driephasendruk grooter (hier slechts eenige mM.) zijn dan de dampdrukken van elk der componenten, en uit fig. 1 volgt dan onmiddellijk, dat de critische lijn C_1 C_2, of liever C_1M, van C_1 af aanvankelijk zal teruglоopen, d.w.z. een *minimum* zal vertoonen. In het geval van $C_6H_6 + CH_3OH$, waar de samenstelling der dampphase *buiten* die der vloeistofphasen ligt, zal de driephasendruk altijd *tusschen* de dampdrukken der componenten inliggen.

3. Wat nu voor het geval $C_6H_6 + CH_3OH$ de voorstelling der z.g. dwars- en lengteplooi op het ψ-vlak bij verschillende temperaturen (in hare projectie op het v, x-vlak) betreft, zoo zal het duidelijk zijn, dat het bovenbeschouwde plooipunt Q van de lengteplooi steeds aan de zijde der *kleine* volumens ligt. Immers drukverhooging bevordert (zie boven) ten slotte de menging.

De achtereenvolgende vervormingen der dwars- en lengteplooi zijn verder, in overeenstemming met de p, x-doorsneden, in fig. 6 *schematisch* voorgesteld. De hier optredende lengteplooi wordt door VAN DER WAALS [1]) — evenals in het straks te behandelen geval — als een *vervormde* dwarsplooi beschouwd. Vele vragen echter, met deze plooien in verband staande, verliezen — zooals VAN DER WAALS reeds opmerkte [2]) — van hunne beteekenis, en worden van *secondair* belang, zoodra men er in slaagt de dikwijls zoo gecompliceerde vervormingen, welke zich bij de verschillende plooien kunnen voordoen, *in verband te brengen met andere eigenschappen* der in het mengsel voorkomende stoffen. En met dit laatste is in mijn voorgaande Verhandeling een begin gemaakt. Daarin werd aangetoond, hoe de *gewone* theorie der associatie in staat is de verschillende mogelijke vormen der grenskrommen qualitatief, en in vele gevallen zelfs quantitatief weer te geven.

4. Beschouwen wij thans het *tweede* der in een recente Verhandeling van BAKHUIS ROOZEBOOM en BÜCHNER [3]) aangegeven *drie* hoofdtypen, waarvan het *eerste* boven uitvoerig besproken is.

Fig. 7 geeft hiervan de p, T-voorstelling; fig. 8 de T, x-voorstelling van eenige doorsneden bij constanten druk (de gestippelde grenslijnen hebben daarbij betrekking op drukken tusschen die van M'' en C_2, en op die beneden M').

1) Deze Verslagen 7, p. 467 (1899).
2) Id. 25 Oct. 1902, p. 399.
3) Id. 28 Jan. 1905, p. 531—537.

De reeks p, x-voorstellingen, èn de ruimtevoorstelling (mede alreeds door BÜCHNER ontworpen) blijven hier achterwege. Wij vinden dit geval bij mengsels van *aethaan* met *aethyl-*, *propyl-*, *isopropyl-* en *normalen butylalcohol*, alle door KUENEN [1]) onderzocht. Ook behoort hiertoe *triaethylamin* + *water*, en eenige andere mengsels [2]) met een *beneden*mengpunt (bij het laatstgenoemde ligt dit bij 18°,3 C.). Uit fig. 8 en uit de p, x-voorstellingen is nl. duidelijk zichtbaar, dat M' thans een benedenmengpunt is, in tegenstelling met M bij fig. 1, hetwelk een bovenmengpunt was. Want waar bij M (fig. 1) de driephasendruk *eindigt*, *vangt* deze bij M' *aan*. Later evenwel, bij M'', vloeit de gasphase weer samen met de eerste (aethaanrijkste) vloeistofphase (doordat de driephasendruklijn $M'M''$ wederom de kritische lijn C_1C_2 ontmoet), waarna het verdere verloop als bij het voorgaande type is. De T, x-voorstelling met veranderlijken driephasendruk, dus tusschen M' en M'' (fig. 9a) is daarmede in overeenstemming.

Het blijkt dat hier evenmin als bij het voorgaande hoofdtype een eigenlijk bovenmengpunt in den gewonen zin bestaat. Immers in beide gevallen vallen bij het eindigen van den driephasendruk 1 en 3 samen, en niet 1 en 2 (zie fig. 3a en 9a). De dampphase wordt identiek met de bovenste vloeistofphase en verdwijnt, maar dan blijven er toch nog twee phasen over, de onderste vloeistofphase 2 en de liquide phase 1, 3. Deze echter gaan bij verdere temperatuursverhooging, zooals de ruimtevoorstellingen (zie o. a. fig. 4) duidelijk aangeven, altijd aan de dampspanningslijn der 2de phase bij $x_1 = x_2 = 1$ in elkaar over (zie ook de gestippelde grenscurven in fig. 2 en 8). Begint men dus met een mengsel van een bepaalde samenstelling, dán komt men bij temperatuursverhooging ten slotte buiten de grenscurve 1, 3 op het oogenblik dat de vloeistofphase 2 geheel verdwenen is. Hiermede is meteen gepreciseerd, hetgeen ik in mijn voorgaande Verhandeling beweerde, dat nl. het bestaan van een benedenmengpunt noodzakelijk dat van een hooger gelegen bovenmengpunt medebrengt. Een eigenlijk *critisch* punt is het, zooals wij zagen, echter niet.

Uit de reeks p, x-voorstellingen zou men nog kunnen zien, dat de grenslijn der beide vloeistofphasen met het plooipunt Q beneden de temperatuur, waarbij 1 en 2 samenvallen (bij M'), niet *binnen* de grenslijn damp—vloeistof komt, zooals KUENEN [3]) meent, maar *geheel verdwenen* is. Er is dan ook geen grond te onderstellen, dat bij het

[1]) Z. f. Ph. Ch. **28**, p. 358–363 (1899).

[2]) O. a. β-Collidine, en de basen der pyridine- en chinolinereeksen met H_2O.

[3]) Phil. Mag. l.c. p. 645.

punt M' drukverlaging wederom blijvende ontmenging zou moeten veroorzaken (wanneer die toestand realizeerbaar wáre), naar KUENEN blijkbaar o. a. bij mengsels van triaethylamin en water „undoubtedly" meende te moeten verwachten [1]). Wat hij in een ander geval bij propaan en methylalcohol heeft waargenomen [2]), moet m. i. daaraan worden toegeschreven, dat de expansie even boven het (boven)mengpunt de temperatuur een weinig heeft doen dalen, waardoor hij op het beneden den driephasendruk gelegen (metastabiele) gedeelte van de beide vloeistoflijnen terecht kwam. Maar toen het keerpunt bereikt was, sloeg onmiddellijk de toestand om, en kwam er door verdere expansie weer homogene vloeistof en damp.

Daar drukvermeerdering wederom de menging bevordert, zooals blijkt uit fig. 7 en uit de p, x-voorstellingen, zoo zal de plooi op het ψ-vlak in hare v, x-projectie wederom het plooipunt Q naar de zijde der *kleine* volumina gekeerd hebben. Fig. 10 geeft een schematisch beeld van de achtereenvolgende vervormingen der beide plooien, of liever van de dwarsplooi, want wij kunnen de lengteplooi met VAN DER WAALS weer als een vervormde dwarsplooi beschouwen.

In fig. 7 ziet men, dat drukvermeerdering de kritische mengpunten Q verhoogt, tenminste aanvankelijk, wanneer de lijn $M'C_2$ een maximum mocht vertoonen; en uit de p, x-voorstellingen, dat deze mengpunten dan wederom *beneden*mengpnnten zullen zijn, evenals in fig. 1 tusschen het minimum en het maximum in de lijn der critische punten Q.

Ook bij het tweede hoofdtype kan de driephasendruk òf *tusschen* de dampdrukken der beide componenten inliggen, zooals bij C_2H_6 met de genoemde alcoholen, als wanneer de samenstelling der dampphase buiten die der vloeistoffen zal liggen — òf *grooter* zijn dan die der componenten. Dan is er weer een *maximum-dampdruk* na het samenvallen der beide vloeistofphasen beneden het benedenmengpunt, en ligt de samenstelling der dampphase *tusschen* die der vloeivloeistofphasen [3]) (zie fig. 9*b*). Het spreekt vanzelf, dat in fig. 7 de critische lijn C_1C_2, of liever C_1M'', alsdan aanvankelijk wederom

[1]) Id. p. 652.

[2]) Id. p. 646.

[3]) Dat bij het samenvallen der beide vloeistofphasen 1 en 2 in het punt M' niet tegelijk de dampphase 3 met 1 en 2 behoeft samen te vallen, werd reeds door KUENEN opgemerkt, en nog vroeger door mij voor een dergelijk geval (evenwicht tusschen 2 vaste phasen en 1 vloeibare phase) theoretisch afgeleid. Dit is natuurlijk eveneens het geval bij een bovenmengpunt, zooals b.v. uit de proeven van SCHREINEMAKERS met *water* en *phenol* is gebleken. Wij komen hierop in § 8 nog uitvoeriger terug.

terugloopt, dus een *minimum* vertoont; ook zal dan de critische lijn $M'C_2$ de zooeven genoemde niet tusschen C_1 en M'' schijnbaar snijden, maar links van C_1 blijven. Dit geval komt o.a. voor bij mengsels van *water* en *triaethylamin*, waar tengevolge der bijna volledige niet-mengbaarheid der beide componenten boven het benedenmengpunt de driephasendruk maar uiterst weinig geringer zal zijn dan de *som* der dampdrukken der beide componenten. Zoo vond KUENEN, dat bij 93° C de driephasendruk 142,6 cM. was, terwijl de dampdrukken van triaethylamin en water resp. circa 86 en 58,6 cM. waren, samen dus 144,6 cM.

5. Het is opmerkelijk, dat het gebied van den driephasendruk voortdurend inkrimpt, naarmate men tot *hoogere alcoholen* opklimt (KUENEN). Bij C_2H_6 + C_2H_5OH waren de temperaturen bij M' en M'' resp. 31°,9 (46 atm.) en 40°,7 (55 atm.); bij C_2H_6 + C_3H_7OH zijn deze 38°,7 en 41°,7; bij C_2H_6 + isopropylalcohol ? en ± 44°; bij *n*-butylalcohol 38°,1 en 39°,8 (55 atm.) Eindelijk waren bij isoamylalcohol geen drie phasen meer te realizeeren, zoodat daar de kritische punten Q met de critische punten P samenvallen tot ééne doorloopende critische lijn van C_1 tot C_2 (Hoofdtype III).

Hiermede in overeenstemming is het feit, dat de anomaliteit der alcoholen afneemt, naarmate deze hooger zijn. Wij naderen dan nl. hoe langer hoe meer tot het geval van mengsels van *normale* stoffen, waar alleen bij *zeer lage* temperaturen (zie mijne voorgaande Verhandeling) splitsing in twee vloeistoflagen kan optreden. KUENEN vond dan ook, dat bv. C_2H_6 + aether zich in alle verhoudingen mengen, terwijl C_2H_6 + H_2O, evenals CO_2 + H_2O, weer een driephasenevenwicht vertoonen.

De invloed van het hooger worden van den *alcohol* is ook merkbaar aan mengsels van CS_2 met verschillende alcoholen. Zoo worden voor de bovenmengpunten van CS_2 met CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_7OH en C_4H_9OH achtereenvolgens gevonden + 40°,5 (ROTHMUND), —10°,6 (KUENEN), —52° (*K*) en —80° (*K*).

Door KUENEN werd mede de invloed van de *koolwaterstof* onderzocht. Terwijl, naar wij boven zagen, bij C_2H_6 + verschillende alcoholen de scheiding tusschen type I en II tusschen CH_3OH en C_2H_5OH lag, en die tusschen II en III tusschen *n*-butyl- en isoamylalcohol, ligt thans bij CH_3OH + verschillende koolwaterstoffen de scheiding tusschen I en III tusschen C_2H_6 en C_3H_8. Propaan en de volgende koolwaterstoffen + CH_3OH behooren dus, evenals C_2H_6 + isoamylalcohol en de meeste andere, door GUTHRIE, ALEXEJEW en ROTHMUND

onderzochte mengsels met een *boven*mengpunt, tot het *derde* hoofdtype, hetwelk wij thans kortelijk zullen beschouwen.

6. Het *derde* hoofdtype is hoofdzakelijk hierdoor gekarakterizeerd, dat de driephasendruklijn de critischen lijn $C_1 C_2$ *niet* meer ontmoet, maar reeds van te voren tot een eind gekomen is (fig. 11). Dit derde type kan ontstaan òf uit het tweede type, doordat (zie fig. 7) de driephasendruklijn $M'M''$ hoe langer hoe meer inkrimpt, om ten slotte geheel te verdwijnen, zooals bij den overgang van $C_2H_6 + C_4H_9OH$ op $C_2H_6 + C_5H_{11}OH$ (zie boven) — òf uit het eerste type, wanneer Δ M reeds vóor $C_1 C_2$ eindigt. In het eerste geval (bv. bij $C_2H_6 + C_4H_9OH$, C_2H_6 + aether) bestaat er in het geheel geen driephasenevenwicht — of het moest zijn bij zeer lage temperaturen, wat volgens de theorie (zie mijne voorgaande Verhandeling) zelfs verwacht kan worden, zoodat dan ook de vraag zich voordoet, of ook in het geval van fig. 7 niet bij lagere temperaturen een nieuwe driephasendruklijn aanwezig is, op welke vraag wij aan het einde dezer Verhandeling nog zullen terugkomen — in het tweede geval bestaat er van het begin af een driephasendruk, welke bij een bepaalde temperatuur verdwijnt (*boven*mengpunt). Tot dit laatste geval behooren de mengsels van CH_3OH met C_3H_8, enz., $H_2O + CO_2$, CS_2 + verschillende alcoholen (Kuenen), alsook de meeste vroeger reeds onderzochte mengsels (zie boven).

Maar er bestaat bij dit derde hoofdtype nog een ander verschil. Vooreerst kan nl. de driephasendruklijn weer òf tusschen òf buiten de dampdruklijnen der beide componenten liggen, met alle gevolgen daaraan in de p, x-voorstellingen, enz. (zie boven) verbonden. Wat de mengsels van CH_3OH met C_3H_8, C_5H_{12}, C_6H_{14} betreft, zoo wordt bij alle gevonden (Kuenen, l.c.), dat de driephasendruk *hooger* dan de dampdruk der koolwaterstoffen is, in tegenstelling met $C_2H_6 + CH_3OH$, tot type I behoorende, waar de driephasendruk lager dan de dampdruk van C_2H_6 was. Ook bij phenol van water (Schreinemakers, v. d. Lee), $H_2O + CS_2$ (Regnault) — waar overeenkomstig de uiterst geringe mengbaarheid de driephasendruk weer iets kleiner is dan de som der dampdrukken der componenten — $H_2O + Br_2$ (Bakhuis Roozeboom), H_2O + isobutylalcohol (Konowalow), $CS_2 + CH_3OH$ en C_2H_5OH (Kuenen), H_2O + Aniline (Kuenen), enz. vindt men overal den driephasendruk hooger dan de dampdrukken van elk der componenten. Slechts bij $H_2O + SO_2$ (Bakhuis Roozeboom), en bij nog een paar andere stoffen (S + Xylol en Toluol, $CO_2 + H_2O$) weet men met zekerheid, dat de driephasendruk tusschen de dampdrukken der beide componenten inligt.

Er is echter nog een ander, belangrijk verschil. Terwijl bij type I (fig. 1) de critische lijn QC_2 afwisselend positieve en negatieve $\frac{dT}{dp}$ vertoont, en bij type II (fig. 7) $\frac{dT}{dp}$ in den beginne bij M' uit den aard der zaak altijd positief is (het punt Q verschijnt immers eerst bij M') — zoo kan thans bij type III het aanvangsverloop van MQ zoowel naar links als naar rechts zijn.

Is dit naar *links*, d.w.z. is $\frac{dT}{dp}$ negatief, dan zal evenals in fig. 1 tusschen C_2 en het maximum en tusschen het minimum en de laagste temperaturen, bij deze bovenmengpunten drukverhooging de critische mengtemperatuur weder *verlagen*, en de plooi op het ψ-vlak zal in haar v, x-projectie het plooipunt Q wederom naar de zijde der *kleine* volumens gekeerd hebben. (Dit is eveneens het geval bij C_2H_6 + isoamylalcohol, waar geen driephasenevenwicht kon geconstateerd worden, maar waarbij het plooipunt Q, dat hier met P identiek geworden is, evenals bij mengsels van C_2H_6 met de *lagere* alcoholen, weer sterk naar de x-as verschoven is). Men vindt dit o.a. bij $C_3H_8 + CH_3OH$.

Maar wanneer het aanvangsverloop van MQ naar *rechts* is, zooals bij $C_5H_{12} + CH_3OH$, $C_6H_{14} + CH_3OH$, en bij phenol en water, dan zal drukverhooging het punt Q *verhoogen*, en zal de genoemde plooi het plooipunt Q thans voor het eerst naar de zijde der *groote* volumens gekeerd hebben.

De vraag of de lengteplooi als in het geval van phenol en water nog eene tweede plooipunt bij zeer kleine volumina, dus onder zeer hooge drukken, zal vertoonen — m. a. w. of de coëxisteerende vloeistofphasen, na eerst te divergeeren, later weer in samenstelling tot elkaar zullen naderen, is nog niet met zekerheid theoretisch beantwoord (zie evenwel § 9). Het komt mij echter voor, dat waar bij $C_3H_8 + CH_3OH$ de plooi het plooipunt Q naar de zijde der *kleine* volumens gekeerd heeft, terwijl C_5H_{12} en C_6H_{14}, eveneens met CH_3OH, dit punt naar de zijde der *groote* volumina hebben gekeerd, er een *geleidelijke* overgang moet bestaan tusschen beide soorten van lengteplooien, en dat ook de laatste (zoolang zij nl. zich nog niet van de vloeistoflijn der dwarsplooi heeft losgemaakt, d. w. z. beneden het bovenmengpunt) als een aanhangsel der dwarsplooi moet worden beschouwd. Eerst wanneer de lengteplooi zich boven de kritische mengtemperatuur geheel van de vloeistoflijn der dwarsplooi heeft losgewikkeld, kan zij m. i. als een *zelfstandige* plooi, naast de dwarsplooi, worden opgevat. Dit is geheel in overeeneenkomstig met hetgeen

b. v. de grenslijnen in de T,x-voorstelling vertoonen (zie fig. 2).

Zoolang de beide gedeelten der grenslijn, bv. N°. 2, zich nog niet hebben afgescheiden, kan men moeilijk van twee grenslijnen spreken: het blijft één doorloopende grenslijn; eerst voorbij het overgangsgeval N°. 3, bv. bij N°. 4, heeft men het recht van twee geïsoleerde grenslijnen te spreken.

Wat de hoogten der verschillende kritische mengpunten betreft, zoo vermelden wij nog, dat bij $C_3H_8 + CH_3OH$ het bovenmengpunt werd gevonden bij 21° C., bij C_5H_{12} + id. bij 19°5, en bij C_6H_{14} + id. bij circa 40°. Neemt men C_6H_{14} met C_2H_5OH, dan daalt de laatste temperatuur onmiddellijk tot — 65°.

7. Al het voorgaande recapituleerende, zoo hebben wij dus het volgende korte overzicht (p_3 beteekent den driephasendruk, p_1 en p_2 de dampdrukken der beide componenten).

Type I (fig. 1).	p_3 tusschen p_1 en p_2	$C_2H_6 + CH_3OH$ $C_2H_6 + H_2O$ $SO_2 + H_2O$
	$p_3 > p_1$ en p_2	Aether + H_2O
Type II (fig. 7).	p_3 tusschen p_1 en p_2	$C_2H_6 + C_2H_5OH$, C_3H_7OH, iso-id., n. C_4H_9OH.
	$p_3 > p_1$ en p_2	Triaethylamin + H_2O
Type III (fig.11).	p_3 tusschen p_1 en p_2	$CO_2 + H_2O$ S + Xylol, Toluol
	$p_3 > p_1$ en p_2	$C_3H_8 + CH_3OH$ (dp/dT —) C_5H_{12} en C_6H_{14} + id. (dp/dT +) $C_6H_{14} + C_2H_5OH$ H_2O + Phenol (dp/dT +) H_2O + Aniline; id + isobutylalcohol. $Br_2 + H_2O$; $CS_2 + H_2O$, CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_7OH, C_4H_9OH.

8. Wij zagen boven, dat in geval de samenstelling der dampphase *tusschen* die der beide vloeistoffen inligt — hetgeen het geval is, wanneer de driephasendruk *hooger* is dan de dampdrukken van elk der componenten — er *na* het samenvallen der vloeistofphasen 1 en

2 een *maximum*-dampdruk moet aanwezig zijn. Dit maximum kan echter reeds aanwezig zijn *voor* het samenvallen dezer vloeistofphasen, hetgeen hiermede in verband staat, dat dit maximum, dat oorspronkelijk bij lagere temperaturen als minimum (zie de figg. 12) in het metastabiele gebied aanwezig was, langzamerhand tot een maximum geworden is, en vóór het samenvallen van 1 en 2 naar *buiten* is getreden. De dampphase 3, die bij lagere temperaturen altijd tusschen 1 en 2 inlag, wat hare samenstelling betreft, behoeft nl. niet daartusschen te blijven tot aan het oogenblik van samenvallen van 1 en 2 toe, zooals men vroeger meende, maar kan lang voor dien tijd naar buiten zijn gekomen (zie ook fig. 9*b*). Het zou integendeel hoogst toevallig wezen, wanneer 3 tegelijk met 1 en 2 tot één phase samensmolt. Bij *phenol* en *water* heeft SCHREINEMAKERS dan ook dit naar buiten treden proefondervindelijk aangetoond [1]).

Op welke wijze dat naar buiten treden plaats heeft, is het eerst door mij [2]) in een reeks van figuren duidelijk aangetoond en quantitatief vervolgd, en wel bij de coëxistentie van 2 vaste oplossingen en 1 vloeistofphase, terwijl het hier — wat natuurlijk geheel hetzelfde is [3]) — de coëxistentie van 2 vloeibare en 1 gasvormige phase geldt. Men keere de in genoemde Verhandeling geteekende figuurtjes 9—14 (die op smeltlijnen betrekking hebben, dus T,x-voorstellingen zijn) om, en men krijgt de hier gereproduceerde fig. 12. (Hierbij is fig. 12 der bedoelde Verhandeling weggelaten). Naar men zich herinneren zal, is het geval, hetgeen t. o. v. vloeistof—damp bij phenol - water verwezenlijkt is, t. o. v. vast—vloeibaar gerealizeerd bij $AgNO_3 + NaNO_3$. (alleen was daar het minimum van fig.14*b* l.c. bij D reeds verdwenen).

Een klein halfjaar na het verschijnen mijner Verhandeling kwam ook KUENEN [4]) onafhankelijk van mij tot geheel hetzelfde inzicht. Wat in de Verhandeling van KUENEN op blz. 471 en 472 beschreven is, dekt zich geheel met het door mij in genoemde Verhandeling op blz. 184—186 beschrevene en afgebeelde.

9. Nu wij de drie hoofdtypen voldoende meenen te hebben gekarakterizeerd, en in de veelheid der verschijnselen eenige eenheid hebben gebracht, rijst vanzelf de vraag naar een nog verdere syn-

---

1) Z. f. Ph. Ch. **35**, p. 462—470 (1900).

2) K. A. v. W. 27 Juni 1903.

3) De berekeningen berustten op de VAN DER WAALS'sche toestandsvergelijking, zoodat de uitkomsten daarvan à fortiori van toepassing zijn op het geval van 2 vloeistofphasen en 1 gasphase.

4) K. A. v. W. 31 Oct. 1903.

these, naar een nog hoogere eenheid. Meermalen toch hadden wij reeds gelegenheid bij de behandeling der verschillende hoofdtypen treffende overeenkomsten en geleidelijke overgangen op te merken bij dikwijls groot verschil. Ook moet voorzeker het feit, dat wanneer een hoogere alcohol of een hoogere koolwaterstof genomen wordt, dikwijls plotseling een geheel ander type te voorschijn treedt, zeer de aandacht trekken. Dit alles dringt er ons als het ware toe te zoeken naar het *ééne* grondtype, waarvan de drie bovenbehandelde typen weer bijzondere gevallen zijn.

Ook de *analytische* beschouwing van het vraagstuk brengt ons op dit denkbeeld. Immers de coëxistentie van twee vloeistofphasen en een gasphase, of van twee vloeistofphasen, of eindelijk van één vloeistofphase en een gasphase, wordt door één en dezelfde toestandsvergelijking beheerscht, en het moet derhalve theoretisch altijd mogelijk zijn al de verschillende gevallen, die zich kunnen voordoen, terug te brengen tot *twee* grondverhoudingen: die der *kritische temperaturen* en die der *kritische drukken* der beide componenten — geheel op dezelfde wijze als ik vroeger *al* de verschillende typen bij mengkristallen, waar twee vaste phasen naast één vloeistofphase optreden, uit *twee* grondverhoudingen: ditmaal die der *smelttemperaturen* en der *smeltwarmten* der beide componenten, heb afgeleid.

Teneinde eenig denkbeeld te geven van de wijze, waarop de samenhang der drie hoofdtypen kan gedacht worden, heb ik de fig. 13 geteekend. Op theoretische gronden n.l. schijnt het mij waarschijnlijk toe, dat de plooipuntslijn, waarop de critische punten Q der z.g. vloeistofplooi gelegen zijn, algemeen de gedaante heeft van die van fig. 1, waarvan we zulk een fraai voorbeeld bij $C_2H_6 + CH_3OH$ bezitten.

Het hangt er nu echter maar van af, of die critische lijn den driephasendrukcurve *niet* snijdt, zooals bij het *eerste* hoofdtype (fig. 13a), waar die curve reeds *vroeger* de lijn $C_1 C_2$ der gewone kritische temperaturen in M heeft gesneden, en alzoo opgehouden heeft te bestaan — of *wel* snijdt.

Maar in dit laatste geval kan blijkbaar die snijding nog op tweeërlei wijze plaats vinden. Of, zooals in fig. 13b geteekend is (*tweede* hoofdtype), waar de driephasendrukcurve *tweemaal* gesneden wordt, eens in het bij $C_2H_6 + C_2H_5OH$, enz. of bij triaethylamin + H_2O waargenomen benedenmengpunt M', maar ook vóór dien tijd nog in een bovenmengpunt M, dat gewoonlijk veel lager ligt, en nog niet is waargenomen (of door het optreden van vaste phasen niet realizeerbaar is). (zie ook fig. 4 mijner voorgaande Verhandeling).

Maar ook kan het geval van fig. 12c zich voordoen (*derde* hoofd-

type), waar de driephasendruklijn vóór de critische lijn C_1C_2 *niet* ten tweeden male in een benedenmengpunt M' wordt gesneden. (zie fig. 2 der zooeven geciteerde Verhandeling).

In al de drie gevallen zou dan de critische lijn Q in de hoogste kritische temperatuur C_2 der beide componenten eindigen.

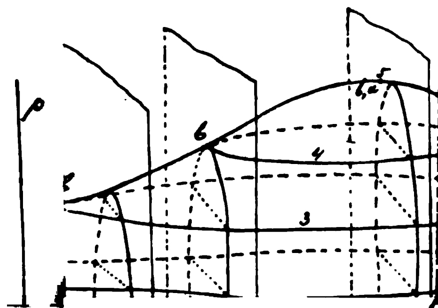
Wat het andere uiteinde betreft, zoo leert de theorie — zooals ik in een afzonderlijke Verhandeling heb aangetoond — dat dit altijd bij een bepaalde grenstemperatuur loodrecht zal loopen ($p = \infty$). *Beneden* die grenstemperatuur is de lengteplooi naar de zijde der kleine volumens dus altijd *ongesloten*, *boven* die temperatuur daarentegen *gesloten*, zoodat men dan door voldoende drukverhooging tenslotte altijd homogeniteit kan bereiken.

Hieruit blijkt tevens, dat wanneer (zie fig. 11) de critische lijn Q zich aanvankelijk naar *rechts* beweegt, deze richting ten slotte altijd zal omkeeren, zoodat bij hooge drukken de richting der critische lijn Q weer naar links is gewend, om bij een bepaalde grenstemperatuur loodrecht te verloopen. Dit staat daarmede in verband, dat de lengteplooi, welke in dit geval hare opening naar de zijde der kleine volumens heeft gekeerd, zich bij hoogen druk (mits bij temperaturen beneden de grenstemperatuur) altijd zal sluiten.

Wat overigens de algemeene allure van de critische lijn Q aangaat, zoo schijnt deze niet in onmiddellijk verband te staan met het al of niet anomaal zijn van een of van beide componenten. De anomaliteit der componenten oefent waarschijnlijk alleen dezen invloed uit, dat de critische curve Q met haar *midden*gedeelte wordt *opgelicht* tot in of boven het critisch gebied. In verband hiermede moet men niet vergeten, dat in de nabijheid der critische punten van elk der componenten de invloed der normaliteit meestal verdwijnt. Heeft men bv. $C_2H_6 + H_2O$, dan zal in de nabijheid van 365° C. het water al lang normaal zijn, en in de nabijheid van 32° C. zal de vloeistofphase, die bijna geheel uit aethaan bestaat, het water in zoo verdunden toestand bevatten, dat dit bijna geheel tot enkelvoudige moleculen zal zijn overgegaan.

In een afzonderlijke Verhandeling zal op het *theoretisch* gedeelte aangaande den loop der verschillende spinodale en plooipuntslijnen nader worden ingegaan. Veel van wat in het eind dezer Verhandeling slechts kon worden aangeduid, zal daar uitvoeriger worden besproken.

J. J



Physiologie. — De Heer PEKELHARING biedt eene mededeeling aan van den Heer W. HUISKAMP: *„Over de aanwezigheid van fibrineglobuline in fibrinogeenoplossingen.*

(Mede aangeboden door den Heer ZWAARDEMAKER).

Nadat door HAMMARSTEN was aangetoond, dat in fibrinogeenoplossingen, die door verwarming tot 55° of door middel van fibrineferment gestold waren, eene, later fibrineglobuline genoemde eiwitstof voorkomt, welke bij 64° coaguleert, bestonden met betrekking tot het voorkomen of ontstaan van deze eiwitstof verscheidene mogelijkheden. Vooreerst kon de oorspronkelijke fibrinogeenoplossing de fibrineglobuline reeds als bijmengsel bevat hebben; in de tweede plaats was het mogelijk, dat bij de stolling door verwarming of door middel van fibrineferment het fibrinogeenmolekuul gesplitst werd en wel zoodanig, dat eene onoplosbare stof, de fibrine, naast eene oplosbare, de fibrineglobuline ontstond; tenslotte zou de fibrineglobuline misschien ook een veranderd in oplossing gebleven fibrinogeen, eene soort van oplosbare fibrine kunnen zijn.

Tegen de eerste dezer mogelijkheden heeft HAMMARSTEN [1]) gewichtige bewijsgronden aangevoerd en door zijne latere onderzoekingen werd bij hem meer en meer de overtuiging gevestigd, dat de fibrineglobuline eene eenigszins veranderde oplosbare fibrine zou zijn.

Aanleiding tot het nemen van de hierna te melden proeven over deze vraag gaf een onderzoek van CALUGAREANU [2]), waarin de schrijver o. a. betoogt, dat natriumfluoride in sterke concentratie de werking van geringe hoeveelheden fibrineferment zeer krachtig doet toenemen. CALUGAREANU bereidde paardeoxalaatplasma, dat eene geringe hoeveelheid fibrineferment bevatte, echter zoo weinig, dat het plasma vrij langen tijd vloeibaar bleef.

Werd dit plasma gemengd met fluornatrium tot een gehalte van ongeveer 3°/₀, hetzij door toevoeging van eene verzadigde oplossing van Na Fl of ook van fijn gepoederd Na Fl, dan ontstond eene nagenoeg oogenblikkelijke stolling. Dat het gevormde neerslag werkelijk fibrine is, leidt CALUGEARANU daaruit af, dat het evenals fibrine in verdunde zoutoplossingen niet oplost. Verder vond CALUGAREANU, dat paardeoxalaat-plasma, indien het slechts volkomen vrij van ferment was, door toevoeging zelfs van verscheidene volumina 3°/₀ Na Fl niet stolde. Wanneer dus geen ferment aanwezig is, blijft het

[1]) Pflügers Archiv., Bd. 22, blz. 431.

[2]) Arch. internat. de Physiol. Vol. II, blz. 12.

natriumfluoride onwerkzaam, waaruit CALUGAREANU besluit, dat het Na Fl zijne werking op het fibrineferment, niet op het fibrinogeen uitoefent.

Bij eene herhaling van de proeven van CALUGAREANU verkreeg ik gedeeltelijk van de zijne afwijkende uitkomsten.

Het bleek namelijk, dat ook volkomen fermentvrije fibrinogeenbevattende oplossingen met natriumfluoride een neerslag gaven; dit neerslag is, ingeval paardefibrinogeen gebruikt wordt, geleiachtig en herinnert daardoor min of meer aan stolling; neemt men voor de proef runderfibrinogeen of runderbloedplasma dan is het neerslag vlokkig en gelijkt dus althans uiterlijk niet op een stolsel.

In de tweede plaats bleek, dat het door Na Fl gevormde neerslag bij eene doelmatige behandeling gemakkelijk kon worden opgelost en dat deze oplossingen met fibrineferment stolden.

Eenige proeven zal ik hier uitvoeriger beschrijven.

Een konijn werd 65 ccm. bloedzuiger-extract in de vena jugularis gespoten; vervolgens werd het bloed uit de Carotis in een geparaffineerd centrifugeerglaasje opgevangen en werden de bloedlichaampjes afgecentrifugeerd. Op deze wijze bereid plasma bevat, zooals door PEKELHARING [1]) aangetoond werd, geen ferment: het hier bedoelde plasma bleef dagenlang, zoolang als het bewaard werd, vloeibaar; toch ontstond door toevoeging van driemaal het volumen aan verzadigde natriumfluorideoplossing langzaam een vlokkig neerslag; eene uit het plasma bereide fibrinogeenoplossing kon eveneens door toevoeging van verzadigde fluornatriumoplossing neergeslagen worden; door verzadiging met fluornatrium in substantie ontstond onmiddellijk een neerslag.

Andere proeven werden met paardefibrinogeen gedaan. De gebruikte fibrinogeenoplossingen, die door driemaal neerslaan met keukenzout uit oxalaatplasma bereid werden, vertoonden, zelfs na verscheiden dagen bewaard te zijn, geen spoor van stolling; door toevoeging van $CaCl_2$ werd noch bij 37° noch bij kamertemperatuur stolling veroorzaakt. In zulk eene fibrinogeenoplossing ontstaat door toevoeging van het dubbele volumen verzadigde fluornatriumoplossing dadelijk een groot neerslag [2]); dit geleiachtig neerslag kan gemakkelijk om een roerstaaf gewonden en zoo, tot verder onderzoek, uit de vloeistof genomen worden. Het met water afgespoelde neerslag bezat de volgende eigenschappen. In 3—5% keukenzout loste het bij kamertemperatuur niet merkbaar op; gemakkelijker gelukte de oplossing op deze wijze

1) Untersuchungen über das Fibrinferment. Verhand. Kon. Akad. van Wet. Amsterdam 1892.

2) Het mengsel bevat dan niet veel meer dan 3% Na Fl.

bij lichaamstemperatuur of beter nog bij 40—45°. Bij het afkoelen komt het neerslag niet terug. Het snelst wordt echter eene volledige oplossing verkregen, wanneer men als oplosmiddel $^1/_{10}$ % Ammoniak gebruikt; wanneer daarbij met een roerstaaf het neerslag zooveel mogelijk fijn verdeeld wordt, kunnen op deze wijze gemakkelijk vrij geconcentreerde oplossingen bereid worden. Eene dergelijke oplossing kan, na toevoeging van keukenzout tot een gehalte van 3—5 %, geneutraliseerd worden zonder dat opnieuw een neerslag ontstaat (slechts dan, wanneer de concentratie van de oplossing zeer groot was, sloeg dikwijls na eenigen tijd een deel van de opgeloste stof weer neer; dit neerslag loste echter bij 37° op). Zulk eene oplossing kan op dezelfde wijze nogmaals met het dubbele volumen verzadigde fluornatriumoplossing neergeslagen en in $^1/_{10}$ % ammoniak opgelost worden. Dergelijke door een- of tweemaal neerslaan met Na Fl bereide neutrale, 3—5 % keukenzout bevattende oplossingen bezaten alle eigenschappen van fibrinogeen; door toevoeging van een gelijk volumen verzadigde keukenzoutoplossing ontstond een groot neerslag; azijnzuur veroorzaakte een in overmaat oplosbaar neerslag; de coagulatietemperatuur lag bij 54°; de oplossingen stolden met fibrineferment snel en volkomen, waarvoor ik de volgende proeven als voorbeelden aanhaal.

5 ccm. fibrinogeenoplossing van 0.342 % + 1 ccm. oplossing van fibrineferment; de stolling begint (bij 37°) na $^1/_2$ uur; het buisje stolt verder volkomen.

5 ccm. van dezelfde fibrinogeenoplossing + 5 druppels runderbloedserum; de stolling begint (bij 37°) na tien minuten; na een uur was een vast stolsel ontstaan.

Een buisje met 5 ccm. van dezelfde oplossing ter contrôle zonder ferment bij 37° geplaatst bleef volkomen vloeibaar.

De bovenstaande proeven werden nu herhaald met paardeoxalaatplasma, dat niet volkomen vrij van ferment was, zooals uit het gedeeltelijk stollen van het opgevangen bloed bleek; de uitkomsten waren in het algemeen dezelfde; alleen loste het met Na Fl verkregen neerslag iets moeilijker op; de oplossing van dit neerslag bezat intusschen de eigenschappen van eene fibrinogeenoplossing en stolde met fibrineferment.

Voorts werden nog proeven genomen met fermentvrij runderfibrinogeen, bereid volgens de methode van HAMMARSTEN. Het bleek, dat voor het neerslaan van dit fibrinogeen met NaFl meer fluornatriumoplossing noodig was dan voor paardefibrinogeen. Het met Na Fl verkregen vlokkige neerslag loste bij 37° gemakkelijker op in verdunde keukenzoutoplossing dan het met NaFl neergeslagen paarde-

fibrinogeen, daarentegen minder gemakkelijk in $^1/_{20}$% ammoniak; reeds bij kamertemperatuur losten vrij groote hoeveelheden in 3—5% NaCl op. De coagulatietemperatuur van de neutrale, ongeveer 3% keukenzout bevattende oplossing lag bij 53—54°; toevoeging van azijnzuur veroorzaakte een neerslag, dat in overmaat oploste; door halve verzadiging met keukenzout kon het fibrinogeen neergeslagen worden. Dat de oplossing met fibrineferment stolt, blijkt uit de volgende proef. 5 ccm. van de oplossing in 3% Na Cl + 5 druppels runderbloedserum. Volledige stolling na twee uren.

Ofschoon het na de bovenstaande proeven den schijn hebben mag, dat het fibrinogeen bij het neerslaan met Na Fl onveranderd blijft, doet het nader onderzoek toch eene opmerkelijke verandering aan het licht komen. Verwarmt men n.l. eene oplossing van met Na Fl neergeslagen fibrinogeen eenigen tijd op 55—58°, dan vindt men in de van het coagulum afgefiltreerde vloeistof bijzonder weinig fibrineglobuline; wordt het fibrinogeen tweemaal met fluornatrium neergeslagen, dan kan uit de oplossing daarvan geen of slechts geringe sporen van fibrineglobuline bereid worden, zooals uit de volgende proeven blijkt.

I. Eene volgens HAMMARSTEN bereide oplossing van paardefibrinogeen werd voor een deel tweemaal met Na Fl neergeslagen; het laatste neerslag werd in $^1/_{20}$% ammoniak opgelost en de oplossing na toevoeging van keukenzout geneutraliseerd. 8 ccm. van deze oplossing, welke 0.445% fibrinogeen bevatte, werden 5 minuten op 55—60° verwarmd; vervolgens werd gefiltreerd; het heldere filtraat werd tot 72° verwarmd, waardoor slechts eene geringe opalescentie ontstond, die niet merkbaar toenam, nadat de vloeistof zwak zuur gemaakt en daarna gekookt werd. Ter vergelijking werd uit 8 ccm. van dat gedeelte van de fibrinogeenoplossing, hetwelk niet met Na Fl behandeld was, op dezelfde wijze eerst het fibrinogeen gecoaguleerd en daarna in het filtraat de fibrineglobuline; ofschoon de voor deze proef gebruikte fibrinogeenoplossing 0.565% fibrinogeen bevatte en dus slechts weinig meer geconcentreerd was dan de met Na Fl bereide oplossing, was de gevonden hoeveelheid fibrineglobuline toch zeer veel grooter, daar er bij verhitting tot op 70° een aanzienlijk vlokkig neerslag ontstond.

Eene andere proef gaf de volgende uitkomsten.

II. De oplossing van het niet met Na Fl neergeslagen fibrinogeen bevatte 0.634% fibrinogeen, die van het tweemaal met Na Fl gepraecipiteerde 0.452% fibrinogeen. Nadat uit beide oplossingen het fibrinogeen door verhitten tot 55—58° en affiltreeren van het coagulum verwijderd was, werden van elk filtraat 5 ccm. gemengd met $1^1/_2$ ccm.

van eene verzadigde oplossing van pikrinezuur. In het filtraat van het met Na Fl behandelde fibrinogeen ontstond slechts eene opalescentie, die na eenigen tijd in een zeer gering neerslag overging; in het filtraat van het niet met Na Fl neergeslagen fibrinogeen ontstond daartegen dadelijk een groot neerslag.

III. Eene oplossing van runderfibrinogeen werd door viermaal het volumen verzadigde fluornatriumoplossing neergeslagen; daarna werd het neerslag afgecentrifugeerd, met water uitgewasschen en in 4 °/₀ keukenzout opgelost; de oplossing bevatte 0,232 °/₀ fibrinogeen; nadat dit door verwarming tot op 55—58° en affiltreeren van het coagulum verwijderd was, bleef het filtraat bij koken volkomen helder en bevatte dus geen fibrineglobuline, ofschoon de oorspronkelijke fibrinogeenoplossing slechts eens met Na Fl neergeslagen was.

Het blijkt dus, dat door middel van fluornatrium fibrinogeenoplossingen kunnen verkregen worden, die bij verhitting geen fibrineglobuline of slechts sporen daarvan leveren. Dit pleit voor de opvatting, dat de fibrineglobuline reeds in de oorspronkelijke, niet verhitte, fibrinogeenoplossing aanwezig was, hetzij gebonden aan fibrinogeen, hetzij eenvoudig als bijmengsel en dat dus de fibrineglobuline niet door verandering van het fibrinogeen gedurende de verhitting ontstaat; in het laatste geval toch zou het niet verklaarbaar zijn, waarom het met Na Fl bereide fibrinogeen niet evengoed in dezelfde mate bij verhitting in fibrineglobuline zou veranderen. Is daarentegen de fibrineglobuline reeds van te voren in de fibrinogeenoplossing aanwezig, dan kan alles daarmede verklaard worden, dat bij de behandeling met Na Fl de fibrineglobuline, althans grootendeels, in het filtraat overgaat, terwijl het eigenlijke fibrinogeen neerslaat. De mogelijkheid, dat de fibrineglobuline niet mee neerslaat blijkt uit de volgende proef. In eene volgens de methode van Hammarsten bereide oplossing van paardefibrinogeen werd het fibrinogeen door verhitting tot 60° gecoaguleerd en afgefiltreerd; aan het filtraat werd het dubbele volumen verzadigde fluornatriumoplossing toegevoegd; de vloeistof bleef volkomen helder.

De vraag, of bij het neerslaan van het fibrinogeen met NaFl de fibrineglobuline in het filtraat overgaat, kan door het filtraat te onderzoeken niet onmiddellijk beantwoord worden, daar het fibrinogeen met Na Fl niet volledig neerslaat; in het filtraat bevindt zich dus nog eene zekere hoeveelheid fibrinogeen en wanneer men daarnaast na verhitting al fibrineglobuline vindt, bestaat toch de mogelijkheid, dat al deze fibrineglobuline van de in het filtraat aanwezige hoeveelheid fibrinogeen afkomstig is; slechts het quantitatief onderzoek kan hier beslissen: wanneer bij het neerslaan met Na Fl de fibrineglobuline in het filtraat over-

gaat, moet uit dit filtraat ongeveer evenveel fibrineglobuline bereid kunnen worden als uit de oorspronkelijke fibrinogeenoplossing. Daar het met Na Fl neergeslagen fibrinogeen niet volkomen vrij van fibrineglobuline is, kan intusschen eene nauwkeurige overeenstemming niet verwacht worden. Ik laat hier vooreerst de resultaten van eene dergelijke proef volgen.

a) 100 ccm. van eene zuivere volgens HAMMARSTEN bereide paardefibrinogeenoplossing werden met 200 ccm. verzadigde fluornatriumoplossing neergeslagen. Het neerslag werd met een roerstaaf uit de vloeistof genomen, goed uitgeperst, tot constant gewicht gedroogd en gewogen; de stof werd daarna voorzichtig verbrand; het gewicht van de aschvrije stof bleek 0,2435 gram te bedragen. Nadat het met NaFl verkregen neerslag verwijderd was, bleef eene heldere vloeistof over, die, aangezien de gebruikte oplossing van Na Fl, zooals meestal het geval is, zwak alkalisch reageerde, met eenige druppels verdund azijnzuur geneutraliseerd werd. De vloeistof (285 ccm.) werd vervolgens in een waterbad een kwartier op 55—60° verhit; het gecoaguleerde fibrinogeen werd op een gewogen aschvrij filter afgefiltreerd, met verdunde keukenzoutoplossing en daarna met water uitgewasschen, tot constant gewicht gedroogd en te zamen met het filter gewogen; het filter met de stof werd voorzichtig verbrand. Het bleek, dat 0.2262 gram aschvrij fibrinogeen op het filter aanwezig geweest was; deze hoeveelheid werd verkregen uit 285 ccm.; in de oorspronkelijke 300 ccm. zouden dus 0.2381 gram gevonden geworden zijn.

Ter bepaling van het gehalte aan fibrineglobuline werden 250 ccm. van de van het gecoaguleerde fibrinogeen afgefiltreerde vloeistof in het waterbad een kwartier op 67—69° verhit. De vloeistof bleef tot 64° volkomen helder; om eene zoo volledig mogelijke coagulatie te verkrijgen werden, zoodra de vloeistof troebel begon te worden, 5 ccm. 1 % kopersulfaatoplossing toegevoegd; het coagulum werd daardoor grofvlokkig en kon gemakkelijk afgefiltreerd worden. Het gewicht van de afgefiltreerde fibrineglobuline werd vervolgens op dezelfde wijze als dit bij het gecoaguleerde fibrinogeen geschiedde, bepaald en bedroeg 0.1141 gram aschvrije stof; uit 300 ccm. filtraat zou dus 0.1369 gram verkregen zijn. In de van de fibrineglobuline afgefiltreerde vloeistof kon geen eiwit meer aangetoond worden.

b) Ter vergelijking werd bepaald hoeveel fibrineglobuline de gebruikte fibrinogeenoplossing zonder behandeling met Na Fl leverde. Daartoe werden weer 100 ccm. van deze oplossing met 200 ccm. $4\frac{1}{4}$ % keukenzoutoplossing gemengd, waardoor volumen en zoutgehalte in deze proef met die in proef *a*) gelijk gemaakt werden. Door

een kwartier op 55—60° te verhitten werd het fibrinogeen gecoaguleerd en verder als boven behandeld; het gewicht van het fibrinogeen bedroeg 0.4548 gram aschvrije stof. Van de van het gecoaguleerde fibrinogeen afgefiltreerde vloeistof werden 250 ccm. een kwartier op 67—69° verhit; tot op 64° bleef, evenals in proef *a*) de vloeistof volkomen helder; ook hier werden, zoodra de eerste troebelheid zichtbaar werd, 5 ccm. 1°/₀ $CuSO_4$ toegevoegd. De gecoaguleerde fibrineglobuline werd afgefiltreerd en als boven verder behandeld; het gewicht van de fibrineglobuline bedroeg 0.1354 gram aschvrije stof, dus op 300 ccm. filtraat berekend 0.1625 gram; in de van de gecoaguleerde fibrineglobuline afgefiltreerde vloeistof kon geen eiwit meer aangetoond worden.

De resultaten dezer proeven samenvattende vinden we, dat in proef *a*), na de verwijdering van het met Na Fl verkregen neerslag, 0.2381 gram fibrinogeen en 0,1369 gram fibrineglobuline aanwezig waren en in proef *b*) 0.4548 gram fibrinogeen en 0.1625 gram fibrineglobuline. De hoeveelheid fibrinogeen was dus in proef *a*) wegens het neerslaan met Na Fl tot op $\frac{52}{100}$ verminderd, terwijl de hoeveelheid fibrineglobuline slechts eene vermindering tot op $\frac{85}{100}$ vertoonde. Er moet dus bij het neerslaan met Na Fl eene aanzienlijke hoeveelheid fibrineglobuline in het filtraat overgegaan zijn. Het verschil van 0.0256 gram tusschen de in beide proeven gevonden hoeveelheden fibrineglobuline, moet, afgezien van fouten in de bepaling, daaraan toegeschreven worden, dat het met Na Fl neergeslagen fibrinogeen niet volkomen vrij van fibrineglobuline is; het gewicht van dit neerslag bedroeg 0.2435 gram; trekken we daarvan 0.0256 gram, als zijnde fibrineglobuline, af, dan bevatte het neerslag op 100 mg. bij 55° coaguleerbaar fibrinogeen 11.7 mg. fibrineglobuline; in proef *b*) werd op 100 mg. bij 55° coaguleerbaar fibrinogeen 35.7 mg. fibrineglobuline gevonden en in proef *a*) na de verwijdering van het met Na Fl verkregen neerslag op 100 mg. bij 55° coaguleerbaar fibrinogeen 57.5 mg. fibrineglobuline. Door het neerslaan met Na Fl werd dus de fibrinogeenoplossing gesplitst in een neerslag, dat betrekkelijk weinig en een filtraat, dat betrekkelijk veel fibrineglobuline bevatte.

In proef *a*) werd door het Na Fl ongeveer de helft van het fibrinogeen neergeslagen; de van dit neerslag afgegoten vloeistof was helder; laat men echter eene dergelijke vloeistof eenigen tijd staan, dan wordt ze troebel en na 24 uren is weer een nieuw neerslag ontstaan; in het filtraat van dit neerslag ontstaat weer opnieuw eene troebelheid enz. tot ten slotte na eenige dagen nagenoeg al het

fibrinogeen neergeslagen is. Het is na de bovenstaande proeven te verwachten, dat er, naarmate meer fibrinogeen neerslaat, relatief (d. w. z. tegenover de hoeveelheid niet neergeslagen fibrinogeen) meer fibrineglobuline in het filtraat zal aanwezig zijn; dit vermoeden wordt door de twee volgende proeven bevestigd.

1. 100 ccm. paardefibrinogeenoplossing van 0.642 $^0/_0$ werden met 200 ccm. verzadigde fluornatriumoplossing neergeslagen; het neerslag werd met een roerstaaf verwijderd en de vloeistof bleef daarna tweemaal 24 uren staan. Nadat het na dien tijd neergeslagen fibrinogeen door filtreeren verwijderd was, werd in 250 ccm. filtraat het gehalte aan fibrinogeen en fibrineglobuline op dezelfde wijze bepaald als in de bovenstaande proef *a*). Het bleek, dat in deze 250 ccm. 0.0742 gram fibrinogeen en 0.1113 gram fibrineglobuline aanwezig waren.

2. 100 ccm. van dezelfde fibrinogeenoplossing werden met 200 ccm. verzadigde fluornatriumoplossing neergeslagen; na verwijdering van het neerslag bleef de vloeistof acht dagen staan; er ontstond daarbij, wegens het gehalte aan Na Fl, geen rotting; het opnieuw gevormde neerslag werd afgefiltreerd; het filtraat werd na korten tijd weer troebel en na 24 uren was nog een gering neerslag ontstaan, dat afgefiltreerd werd. Het filtraat werd met een paar druppels verdund azijnzuur geneutraliseerd; bij verhitting van de neutrale vloeistof tot 55—60° ontstond slechts eene uiterst geringe opalescentie; het fibrinogeen was dus door het Na Fl nagenoeg volledig neergeslagen; nadat de opaliseerende vloeistof gefiltreerd was ontstond bij verhitting van het filtraat op 67—69° een aanzienlijk vlokkig neerslag.

Terwijl in proef *a*) na verwijdering van het met NaFl verkregen neerslag in het filtraat nog $1^3/_4$ maal zooveel fibrinogeen als fibrineglobuline aanwezig was, bevatte het overeenkomstige filtraat in proef 1) slechts $^2/_3$ maal zooveel fibrinogeen als fibrineglobuline, terwijl in proef 2) tegenover eene aanzienlijke hoeveelheid fibrineglobuline slechts eene minimale hoeveelheid fibrinogeen aanwezig was.

De uitkomsten van de boven beschreven proeven leiden tot het besluit, dat bij de coagulatie van het fibrinogeen de fibrineglobuline niet uit fibrinogeen ontstaat, maar dat deze eiwitstof reeds van te voren in de fibrinogeenoplossing aanwezig is, want het zou anders niet verklaarbaar zijn, dat aan den eenen kant het met NaFl neergeslagen fibrinogeen geen of slechts weinig fibrineglobuline levert en dat aan den anderen kant de van dit neerslag afgefiltreerde vloeistof fibrineglobuline in des te grooter hoeveelheid bevat.

Er dienen hier nog een paar tegenwerpingen besproken te worden, die tegen dit besluit gemaakt zouden kunnen worden.

Vooreerst zou men — met het oog daarop, dat het met NaFl neergeslagen fibrinogeen moeilijker in verdunde keukenzoutoplossing oplost dan het gewone fibrinogeen en dat de oplossing door verhitting geen fibrineglobuline levert — kunnen vragen, of de met NaFl neergeslagen stof toch misschien niet een soort van oplosbare fibrine is, zooals b.v. de door DENIS beschreven „fibrine concrète pure". Deze laatste loste ook voornamelijk bij 40° in verdunde keukenzoutoplossing op, terwijl de oplossing bij kamertemperatuur uiterst langzaam ging. Tegen de opvatting van de met NaFl neergeslagen stof als oplosbare fibrine pleit vooreerst de coagulatietemperatuur, welke door DENIS voor de opgeloste „fibrine concrète pure" bij 60—65° gevonden werd, terwijl ze voor de met NaFl neergeslagen stof in elk geval niet boven 55° ligt. Het krachtigste bewijs tegen de meening, dat deze laatste stof fibrine is, n.l. het vermogen van deze stof om met fibrineferment te stollen, heb ik reeds meermalen vermeld; neemt men verder nog in aanmerking, dat het met NaFl bereide fibrinogeen zich ook ten opzichte van azijnzuur, halve verzadiging met keukenzout enz. geheel als gewoon fibrinogeen gedraagt, dan kan daarmede de meening, dat deze stof fibrine is, wel als weerlegd beschouwd worden.

Wat de geringe oplosbaarheid van het met NaFl neergeslagen fibrinogeen in verdunde keukenzoutoplossing betreft, zoo kan deze eigenaardigheid misschien daardoor verklaard worden, dat bij de behandeling met NaFl eene weinig oplosbare fluoorverbinding van het fibrinogeen gevormd wordt, die in keukenzoutoplossing slechts zeer langzaam oplost; wegens de dan aanwezige groote overmaat van chloorionen zal deze oplossing wellicht met eene verwisseling van het fluor door chloor gepaard gaan. Dat er eene fluoorverbinding ontstaat wordt nog waarschijnlijker, wanneer men bedenkt, dat, wegens het geringe zoutgehalte van de fluornatriumoplossing, aan een eigenlijk uitzouten wel niet te denken valt.

Men zou zich verder nog kunnen voorstellen, dat door fluornatrium het fibrinogeen weliswaar als zoodanig wordt neergeslagen, maar dat daarbij (vooral omdat de fluornatriumoplossingen gewoonlijk zwak alkalisch reageeren) een deel van het fibrinogeen in fibrineglobuline omgezet wordt, waardoor dan de aanwezigheid van fibrineglobuline in het filtraat verklaard zou zijn. Afgezien daarvan, dat dan nog niet verklaard zou zijn, waarom het met NaFl neergeslagen fibrinogeen bij verhitting geen fibrineglobuline levert, zou men volgens deze voorstelling moeten verwachten dat, wanneer het fibrinogeen voor de tweede of derde maal met NaFl werd neergeslagen, eveneens een deel daarvan in fibrineglobuline omgezet zou worden, die in

het filtraat zou moeten te vinden zijn; dit is echter niet het geval: men vindt onder deze omstandigheden in het filtraat slechts zeer weinig of geen fibrineglobuline.

Wanneer dus aangenomen moet worden, dat de fibrineglobuline reeds vooraf in de fibrinogeenoplossingen aanwezig is, dan is daarmede de vraag nog niet opgelost, of deze eiwitstof aan het fibrinogeen gebonden is, dan wel als een eenvoudig bijmengsel beschouwd moet worden.

Voor eene verbinding pleiten proeven van HAMMARSTEN [1]), waardoor aangetoond werd, dat uit geconcentreerde fibrinogeenoplossingen na verhitting op 56—60° en affiltreeren van het coagulum relatief minder fibrineglobuline te verkrijgen was dan uit dezelfde oplossingen, nadat ze verdund waren. Indien de fibrineglobuline alleen een bijmengsel was, zou men moeten verwachten, dat de betrekking tusschen de hoeveelheden fibrinogeen en fibrineglobuline altijd dezelfde zou zijn; is daarentegen de fibrineglobuline aan het fibrinogeen gebonden, dan kunnen de bevindingen van HAMMARSTEN zoo verklaard worden, dat in verdunde fibrinogeenoplossingen de fibrineglobuline gemakkelijker afgesplitst wordt. Op eene verbinding wijst ook het feit, dat, wanneer eene fibrinogeenoplossing voor de eerste maal met Na Fl wordt neergeslagen, eene niet onaanzienlijke hoeveelheid fibrineglobuline mee wordt neergeslagen.

Tegen eene verbinding pleit echter, dat bij het neerslaan met Na Fl de fibrineglobuline althans grootendeels in het filtraat overgaat, want het is toch moeilijk aan te nemen, dat toevoeging van een alkalizout als Na Fl tot een gehalte van ongeveer 3°/₀ eene afsplitsing van fibrineglobuline ten gevolge zou hebben. De volgende waarneming kan hierover misschien eenig licht geven.

100 ccm. paardefibrinogeenoplossing werden tweemaal met het dubbele volumen verzadigde fluornatriumoplossing neergeslagen; de gebruikte oplossing van Na Fl reageerde bij uitzondering nagenoeg neutraal; met lakmoespapier was de alkalische reactie nauwelijks merkbaar. Een deel van deze fluornatriumoplossing werd nu door toevoeging van 0.8 ccm. normaal natronloog op 200 ccm. van de fluornatriumoplossing zwak alkalisch gemaakt; hiermede werden 100 ccm. van dezelfde fibrinogeenoplossing op dezelfde wijze tweemaal neergeslagen. Uit de met neutraal en met alkalisch Na Fl verkregen neerslagen werden twee fibrinogeenoplossingen van gelijke concentratie bereid. Het fibrinogeen werd in beide gevallen door verhitting op 55—60° gecoaguleerd en afgefiltreerd. Het filtraat van het met zwak alkalische

[1]) Loc. cit.

fluornatriumoplossing bereide fibrinogeen gaf door verhitting tot 70° of door toevoeging van pikrinezuur slechts een zeer gering neerslag, terwijl het neerslag van fibrineglobuline in het andere filtraat duidelijk grooter, misschien twee of driemaal zoo groot was.

Hieruit zou volgen, dat de vermoedelijke afsplitsing van fibrineglobuline niet door het NaFl maar door de alkalische reactie van de fluornatriumoplossing teweeggebracht wordt; voor deze afsplitsing zijn dan echter reeds uiterst geringe hoeveelheden alkali voldoende, want ook die fibrinogeenoplossing, die met nagenoeg neutraal NaFl bereid was, leverde nog zeer veel minder fibrineglobuline dan eene niet met NaFl behandelde fibrinogeenoplossing van dezelfde concentratie. Het vermoeden, dat ook water, in het bijzonder bij verhooging van de temperatuur, de afsplitsing van fibrineglobuline zal kunnen teweegbrengen ligt hierdoor voor de hand; indien dit het geval is, zou dus in eene fibrinogeenoplossing aanwezig zijn eene verbinding van fibrineglobuline met fibrinogeen, die meer of minder sterk hydrolytisch gesplitst is en deze opvatting is, naar het mij voorkomt, het best met de feiten in overeenstemming te brengen. De afsplitsing zal in dit geval bij verhoogde temperatuur b. v. bij 55—60° tamelijk volledig kunnen zijn; uit verdunde oplossingen kan dan echter relatief meer fibrineglobuline verkregen worden dan uit geconcentreerde, omdat in het eerste geval de afsplitsing vollediger zal zijn wegens de grootere overmaat van water. Dat bij het neerslaan met NaFl niet al de fibrineglobuline in het filtraat overgaat, wordt, indien men slechts eene gedeeltelijke hydrolytische splitsing aanneemt, begrijpelijk.

Indien de fibrineglobuline wegens de hydrolyse, zij het ook slechts voor een deel, eenvoudig met het fibrinogeen gemengd is, kan — met het oog daarop, dat door halve verzadiging met keukenzout, zooals dit bij de bereiding van fibrinogeen gebruikelijk is, geene volledige praecipitatie van de fibrineglobuline plaats heeft — niet verwacht worden, dat in elke fibrinogeenoplossing de betrekking tusschen de hoeveelheden fibrinogeen en fibrineglobuline, dezelfde zal zijn; dit kan wellicht tot de verklaring van eenige waarnemingen van HAMMARSTEN [1]) bijdragen, waaruit bleek, dat fibrinogeenoplossingen uit verschillend plasma bereid, weliswaar relatief verschillende hoeveelheden fibrineglobuline leveren, dat daarbij echter eene verdunde oplossing niet altijd relatief meer fibrineglobuline levert dan eene geconcentreerde.

Ten slotte zal ik hier nog eenige feiten bespreken, die op de stolling door middel van ferment betrekking hebben.

---

[1]) loc. cit. blz. 456.

Aan de identiteit van de fibrineglobuline, die bij de stolling door ferment verkregen wordt en die welke na de coagulatie van het fibrinogeen door verhitting in het filtraat wordt aangetroffen, valt wegens de overeenstemming in samenstelling, coagulatietemperatuur enz. wel niet te twijfelen. Wanneer echter aangenomen worden moet, dat de fibrineglobuline in de fibrinogeenoplossingen reeds van te voren aanwezig is, dan vervalt voorshands elke grond om aan te nemen, dat bij de stolling door ferment de fibrineglobuline nog op andere wijze, b.v. door omzetting uit fibrinogeen, zou ontstaan, te meer omdat de hoeveelheid fibrineglobuline, die men door stolling met ferment verkrijgt, gemiddeld zeker niet grooter is dan die, welke men door verhitting uit eene fibrinogeenoplossing kan bereiden. HAMMARSTEN [1]) vond weliswaar, dat in zwak alkalische oplossingen door ferment relatief weinig fibrine gevormd werd en dus relatief veel eiwit in oplossing bleef; dit kan echter gedeeltelijk daardoor verklaard worden, dat wegens de alkalische reactie de fibrineglobuline zeer volledig afgesplitst werd, deels ook, zooals HAMMARSTEN zelf doet opmerken, daardoor, dat onder deze omstandigheden een deel van de fibrine als „oplosbare fibrine" in oplossing bleef.

Uit het feit, dat eene oplossing van fibrinogeen, waaruit door middel van Na Fl de fibrineglobuline verwijderd is, met fibrineferment stolt, moet men afleiden, dat door de verwijdering van de fibrineglobuline het eigenlijke fibrinogeen niet, zooals men volgens de door SCHMIEDEBERG gegeven en voor korten tijd nog door HEUBNER [2]) verdedigde formule verwachten zou, in fibrine omgezet wordt en dat in het algemeen de fibrineglobuline bij de stolling geene belangrijke rol speelt. Het stollingsproces moet dus bestaan in eene verandering van het fibrinogeenmolecuul zelf. Dat er in het serum van gestolde fibrinogeenoplossingen fibrineglobuline aanwezig is, kan ongedwongen daaruit verklaard worden, dat zich reeds in de fibrinogeenoplossing fibrineglobuline in vrijen toestand in grootere of kleinere hoeveelheid bevond; de onderstelling dat het ferment eene afsplitsing van fibrineglobuline bewerkstelligt, is dus, naar men hieruit afleiden mag, overbodig.

---

1) Pflügers Archiv, Bd. 30, blz. 479.

2) Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. Bd. 49, blz. 229.

Scheikunde. — De Heer LORENTZ biedt een mededeeling aan van den Heer J. J. VAN LAAR: „*Een nauwkeurige uitdrukking voor het verloop der spinodale lijnen en van hunne plooipunten voor alle temperaturen, in het geval van mengsels van normale stoffen.*”

(Mede aangeboden door den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM).

1. Het is bekend, dat de punten van het ζ-vlak, beantwoordende aan punten der spinodale lijn van het ψ-vlak, gegeven zijn door de eenvoudige betrekking

$$\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\right)_{p,T}=0,$$

overstemmende met de voorwaarde $\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}-\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial v}\right)^2=0,$[1]) wanneer men in plaats van de thermodynamische potentiaal de vrije energie gebruikt, en niet x, p en T, maar x, v en T de onafhankelijk veranderlijken zijn.

Daar nu verder bij normale componenten bv.

$$\mu_1=\frac{\partial\zeta}{\partial n_1}=\zeta-x\frac{\partial\zeta}{\partial x}$$

is, zoo zal $\frac{\partial\mu_1}{\partial x}=-x\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}$ zijn, en de bovenstaande voorwaarde kunnen vervangen worden door

$$\frac{\partial\mu_1}{\partial x}=0.$$

Nu is

$$\mu_1=C_1-\left(\omega-x\frac{\partial\omega}{\partial x}\right)+RT\log(1-x),$$

waarin C_1 een zuivere temperatuurfunctie, en ω gegeven is door

$$\omega=\int pdv-pv.$$

De voorwaarde $\frac{\partial\mu_1}{\partial x}=0$ komt dus neer op

$$x\frac{\partial^2\omega}{\partial x^2}-\frac{RT}{1-x}=0,$$

of

$$\underline{\underline{RT=x(1-x)\frac{\partial^2\omega}{\partial x^2}}}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

---

[1]) Zie o.a. VAN DER WAALS, Cont. II, p. 137.

waarvan ook in mijne voorgaande Verhandeling[1]) (zie bl. 575) werd uitgegaan.

Nu bestaat de moeielijkheid hierin, dat de nauwkeurige berekening van $\frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2}$ tot vrij ingewikkelde uitkomsten leidt, zoodat VAN DER WAALS zich dan ook meestal met benaderingen vergenoegde. Deze bestonden daarin, dat in den vloeibaren toestand bij genoegzaam lage temperaturen 1e. p werd weggelaten tegenover $\frac{a}{v^2}$, 2e. termen van de orde $v-b$ tegen die van de orde v werden verwaarloosd.

Gaat men nl. uit van de VAN DER WAALS'sche toestandsvergelijking

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=RT,$$

waarin b als *niet* van v en T afhankelijk zal worden beschouwd, dan vindt men voor ω:

$$\omega = RT \log (v-b) + \frac{a}{v} - pv \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Schrijft men nu voor $v-b$ in de plaats $\frac{RT}{p+{}^a/_{v^2}}$ en laat p weg, dan wordt

$$\frac{\partial \omega}{\partial x} = -RT \frac{\partial}{\partial x} \log \frac{a}{v^2} + \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{a}{v}\right),$$

waarin VAN DER WAALS dan nog verder v door b verving, en ter illustratie van verschillende eigenschappen $\frac{a}{b}$ met T_x en $\frac{a}{b^2}$ met p_x in verband bracht.

Dit is dus een heel stel benaderingen, en terecht merkte Prof. LORENTZ mij dan ook op, dat men in zulke gevallen goed zal dienen toe te zien in hoever de eene benadering niet in strijd is met een andere, en tot welke temperaturen de uitkomsten, met bovenstaande uitdrukking voor $\frac{\partial \omega}{\partial x}$ afgeleid, bruikbaar blijven. VAN DER WAALS zelve beschouwde de door hem opgestelde uitdrukking dan ook slechts als een meer of minder grove benadering, maar die in elk geval beter is dan de vroegere uitdrukking $\frac{\partial \omega}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{a}{v}\right) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{a}{b}\right)$, waarbij de term met $\frac{\partial}{\partial x} \log \frac{a}{v^2}$ was weggelaten.

Nu toonde ik in mijn voorgaande Verhandeling aan, dat die weg-

[1]) Deze Verslagen, 28 Jan. 1905.

gelaten term bij *lage* temperaturen, en bij *normale* stoffen, waar de kritische drukken zelden ver uiteen loopen, meestal zeer gering is, en van *geheel dezelfde* orde als $\frac{v-b}{b}$, wat wèl wordt verwaarloosd.

Alleen bij hoogere temperaturen heeft die term grooten invloed, maar dan is de gebruikte uitdrukking voor $\frac{\partial \omega}{\partial x}$ op verre na niet nauwkeurig genoeg meer, want dan is nòch p te verwaarloozen t. o. v. van $\frac{a}{v^2}$, nòch mogen dan termen van de orde $\frac{v-b}{b}$ worden weggelaten.

De zaak staat dus zoo: bij genoegzaam lage temperaturen mag men gerust de vroegere eenvoudige uitdrukking $\frac{\partial \omega}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{a}{b}\right)$ blijven gebruiken, tenminste bij normale stoffen; maar bij hoogere temperaturen is ook de nieuwe uitdrukking met den term $\frac{\partial}{\partial x} \log \frac{a}{v^2}$ ontoereikend.

En te meer doet zich de behoefte naar een meer nauwkeurige uitdrukking voor $\frac{\partial \omega}{\partial x}$ en $\frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2}$ gevoelen, wanneer men — vooral met het oog op den loop der plooipuntskromme — ook iets aangaande het verloop der spinodale lijnen van af de laagste temperaturen tot aan de hoogste kritische temperatuur toe wil weten.

Ik heb daarom getracht dit vraagstuk tot oplossing te brengen; te meer werd ik daartoe aangemoedigd, daar mij spoedig bleek, dat de geheel exacte uitkomsten niet zoo ingewikkeld zijn als ik verwachtte. Integendeel deed zich hier het meermalen voorkomende feit voor, dat de nauwkeurige uitdrukking betrekkelijk eenvoudiger is dan de benaderde.

2. Schrijft men de vergelijking (2) in den vorm

$$\omega = \frac{a}{v} + RT \log (v-b) - p(v-b) - pb,$$

dan wordt

$$\frac{\partial \omega}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{a}{v}\right) + \left(\frac{RT}{v-b} - p\right)\frac{\partial (v-b)}{\partial x} - p\frac{db}{dx}.$$

Nu is $\frac{RT}{v-b} - p = \frac{a}{v^2}$, derhalve vindt men verder:

$$\frac{\partial \omega}{\partial x} = \frac{1}{v}\frac{da}{dx} - \frac{a}{v^2}\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{a}{v^2}\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{a}{v^2}\frac{db}{dx} - p\frac{db}{dx},$$

of

$$\frac{\partial \omega}{\partial x}=\frac{1}{v}\frac{da}{dx}-\left(p+\frac{a}{v^2}\right)\frac{db}{dx}, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

waarin geen $\frac{\partial v}{\partial x}$ meer voorkomt.

Schrijft men nu

$$a=(1-x)^2 a_1+2x(1-x)a_{12}+x^2 a_2 ,$$

en neemt de betrekking $a_{12}=\sqrt{a_1 a_2}$ als vervuld aan, waardoor de berekeningen en uitkomsten eenigzins vereenvoudigd worden, zonder dat de juistheid van deze laatsten veel zal lijden [1]), dan wordt

$$a=((1-x)\sqrt{a_1}+x\sqrt{a_2})^2.$$

Verder wordt voor b aangenomen de gewone lineaire uitdrukking

$$b=(1-x)b_1+xb_2 .$$

De onderstellingen, die dus bij de volgende berekeningen ten grondslag liggen, zijn de volgende.

1°. de toestandsvergelijking van VAN DER WAALS, met b onafhankelijk van v en T.

2°. de gewone onderstellingen omtrent a en b.

3°. de speciale onderstelling $a_{12}=\sqrt{a_1 a_2}$.

Uit de neergeschreven uitdrukkingen voor a en b volgt:

$$\left\{\begin{aligned}
&\frac{da}{dx}=2\Big((1-x)\sqrt{a_1}+x\sqrt{a_2}\Big)(\sqrt{a_2}-\sqrt{a_1})=2\sqrt{a}\,.(\sqrt{a_2}-\sqrt{a_1})\\
&\frac{d^2a}{dx^2}=2(\sqrt{a_2}-\sqrt{a_1})^2\\
&\frac{db}{dx}=b_2-b_1 \quad ; \quad \frac{d^2b}{dx^2}=0.
\end{aligned}\right.$$

Had men a_{12} niet $=\sqrt{a_1 a_2}$ gesteld, dan ware $\frac{d^2a}{dx^2}=2(a_1+a_2-2a_{12})$, dus slechts iets minder eenvoudig geworden.

3. Gaan wij thans over tot de berekening van $\frac{\partial^2\omega}{\partial x^2}$.

Voor (3) kunnen wij schrijven:

[1]) Ik voor mij bezit de overtuiging, dat de uitdrukking $a_{12}=\sqrt{a_1 a_2}$ bij normale stoffen juist is. In elk geval zal de onnauwkeurigheid tengevolge van deze aanname wel niet grooter zijn dan die van de gebruikte toestandsvergelijking zelf.

$$\frac{\partial\omega}{\partial x}=\frac{2\sqrt{a}}{v}(\sqrt{a_2}-\sqrt{a_1})-\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(b_2-b_1),$$

zoodat wij verkrijgen, wanneer ter bekorting voor $\sqrt{a_2}-\sqrt{a_1}$ wordt geschreven α, en β voor b_2-b_1:

$$\frac{\partial^2\omega}{\partial x^2}=\frac{2}{v}(\sqrt{a_2}-\sqrt{a_1})^2-\frac{2\sqrt{a}}{v^2}(\sqrt{a_2}-\sqrt{a_1})\frac{\partial v}{\partial x}-$$

$$-(b_2-b_1)\left\{\frac{2\sqrt{a}}{v^2}(\sqrt{a_2}-\sqrt{a_1})-\frac{2a}{v^3}\frac{\partial v}{\partial x}\right\}=$$

$$=\frac{2\alpha^2}{v}-\frac{2\alpha\beta\sqrt{a}}{v^2}+\left(\frac{2a\beta}{v^3}-\frac{2\alpha\sqrt{a}}{v^2}\right)\frac{\partial v}{\partial x}$$

$$=\frac{2}{v}\left\{\alpha^2-\alpha\beta\frac{\sqrt{a}}{v}+\frac{\sqrt{a}}{v}\left(\beta\frac{\sqrt{a}}{v}-\alpha\right)\frac{\partial v}{\partial x}\right\}.$$

Wij moeten dus $\frac{\partial v}{\partial x}$ berekenen.

Uit de toestandsvergelijking $\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=RT$ volgt:

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)\left(\frac{\partial v}{\partial x}-\frac{db}{dx}\right)+(v-b)\left(\frac{1}{v^2}\frac{da}{dx}-\frac{2a}{v^3}\frac{\partial v}{\partial x}\right)=0,$$

waaruit

$$\frac{\partial v}{\partial x}=\frac{\left(p+\frac{a}{v^2}\right)\frac{db}{dx}-\frac{v-b}{v^2}\frac{da}{dx}}{p+\frac{a}{v^2}-\frac{2a(v-b)}{v^3}},$$

of ook

$$\frac{\partial v}{\partial x}=\frac{\frac{db}{dx}-\frac{1}{RT}\frac{(v-b)^2}{v^2}\frac{da}{dx}}{1-\frac{2a/v}{RT}\frac{(v-b)^2}{v^2}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (4)$$

Substitueert men dit in de laatste vergelijking voor $\frac{\partial^2\omega}{\partial x^2}$, dan ontstaat:

$$\frac{\partial^2\omega}{\partial x^2}=\frac{2}{v}\left[\left(\alpha^2-\alpha\beta\frac{\sqrt{a}}{v}\right)\left\{1-\frac{2a/v}{RT}\frac{(v-b)^2}{v^2}\right\}+\right.$$

$$\left.+\frac{\sqrt{a}}{v}\left(\beta\frac{\sqrt{a}}{v}-\alpha\right)\left(\beta-\frac{2\alpha\sqrt{a}}{RT}\frac{(v-b^2)}{v^2}\right)\right]:\left(1-\frac{2a/v}{RT}\frac{(v-b)^2}{v^2}\right),$$

wijl $\frac{da}{dx}=2\alpha\sqrt{a}$ en $\frac{db}{dx}=\beta$ is. Verdere uitwerking geeft na belangrijke vereenvoudiging:

$$\frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} = \frac{2}{v} \frac{\left(\alpha - \beta \frac{\sqrt{a}}{v}\right)^2}{1 - \frac{2^a/_v}{RT} \frac{(v-b)^2}{v^2}} \quad \ldots\ldots\ldots (5)$$

Vergelijkt men deze geheel nauwkeurige uitdrukking met de in de voorgaande Verhandeling door mij afgeleide, waarbij p en $\frac{v-b}{v}$ werden weggelaten, dan ziet men dat de nauwkeurige uitdrukking (5) reeds eenvoudiger is dan de benaderde, welke met behulp van van de toenmaals afgeleide waarden voor $\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\frac{a}{v}\right)$ en $\frac{\partial^2}{\partial x^2} log \frac{a}{v^2}$ gemakkelijk is op te schrijven.

4. De vergelijking (1) gaat dus over in

$$RT = \frac{2x(1-x)}{v^3} \frac{(\alpha v - \beta \sqrt{a})^2}{1 - \frac{2^a/_v}{RT} \frac{(v-b)^2}{v^2}},$$

d.w.z. in

$$RT - 2 \frac{a}{v} \frac{(v-b)^2}{v^2} = \frac{2x(1-x)}{v^3} (\alpha v - \beta \sqrt{a})^2 ,$$

of in

$$RT = \frac{2}{v^3} \left[x (1-x) (\alpha v - \beta \sqrt{a})^2 + a (v-b)^2 \right].$$

Nu is $\alpha v - \beta \sqrt{a} = \alpha (v - b) + \alpha b - \beta \sqrt{a}$

$$= \alpha (v - b) + \alpha (b_1 + x\beta) - \beta (\sqrt{a_1} + x\alpha)$$

$$= \alpha(v-b) + (\alpha b_1 - \beta \sqrt{a_1}) = \alpha(v-b) + (b_1 \sqrt{a_2} - b_2 \sqrt{a_1}).$$

Daardoor wordt (vergelijk ook VAN DER WAALS, Cont. II, p. 45):

$$RT = \frac{2}{v^3} \left[x(1-x) \left\{ (b_1 \sqrt{a_2} - b_2 \sqrt{a_1}) + \alpha(v-b) \right\}^2 + a(v-b)^2 \right], \ldots (6)$$

zijnde de gezochte, onder bovenstaande onderstellingen geheel algemeene uitdrukking voor $T = f(v, x)$, waardoor bij elke willekeurige temperatuur de v, x-projectie der spinodale lijn volkomen bepaald is. Men kan ook een z.g. „spinodaal oppervlak" $T = f(v, x)$ ontwerpen, en uit de achtereenvolgende doorsneden $T =$ const. de vormen der spinodale lijnen van dwars- en lengteplooien onmiddellijk nagaan, en wel in geheel dezelfde v, x-voorstelling als door VAN DER WAALS wordt gebruikt voor de projectie der spinodale lijnen van de oppervlakken $\psi = f(T, v, x)$ bij verschillende waarden van T.

5. De vergelijking (6) geeft al dadelijk tot een paar gevolgtrek-

kingen aanleiding, welke daaruit zonder eenige verdere berekening zijn af te leiden.

1^e. Is nl. $v = b$, d.w.z. wordt bij willekeurige x het grensvolume b_x bereikt, dan reduceert zich (6) tot de in het begrenzende v,x-vlak liggende grenskromme

$$RT = \frac{2}{b^3} x(1-x)(b_1 \sqrt{a_2} - b_2 \sqrt{a_1})^2 , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6a)$$

d.w.z. dezelfde uitdrukking, welke men door de vroegere benaderde methode voor kleine waarden van v had gevonden.

Het blijkt thans duidelijk, dat *alleen* bij $v = b$ de bovenstaande uitdrukking streng geldig is. In elk ander geval komen er termen met $v - b$ bij. Maar ook volgt uit de gevonden uitdrukking (6), dat *zoolang* termen met $v - b$ mogen verwaarloosd worden, de formule (6^a) de projectie van de spinodale lijn op het T, x-vlak bij benadering aangeeft, zonder dat het noodig is den door VAN DER WAALS aangebrachten correctieterm met $\frac{\partial^2}{\partial x^2} \log \frac{a}{b^2}$ in acht te nemen. In een vroegere verhandeling liet ik reeds zien, dat deze correctieterm bij mengsels van *normale* stoffen gering is, ongeveer van de orde $v - b$.

Daar het tweede lid van de grensuitdrukking (6^a) altijd *positief* is, ook al mocht $a_{12} < \sqrt{a_1 a_2}$ zijn, zoo zal derhalve de *lengteplooi* op het ψ-vlak (want het is duidelijk, dat in de nabijheid van $v = b$ de spinodale lijn tot de lengteplooi, die als een uitstulping van de dwarsplooi kan beschouwd worden, behoort) boven een bepaalde temperatuur T_0 zich *altijd* aan de zijde der kleine volumina zal sluiten.

Die temperatuur T_0 is de plooipuntstemperatuur, behoorende bij (6^a); zij is gegeven door (6^a), in verband met de daaruit afgeleide uitdrukking voor $\frac{dT}{dx} = 0$, die voor het plooipunt na eliminatie van T de waarde

$$x_c = \frac{1}{r}\left[(r+1) - \sqrt{r^2 + r + 1}\right],$$

waarin $r = \frac{b_2 - b_1}{b_1}$, levert. (zie VAN DER WAALS, Cont. II, en ook mijne voorgaande Verhandeling, bl. 579). Alleen wanneer $b_2 = b_1$ is ($r = 0$) zal $x_c = {}^1/_2$ zijn. In elk ander geval is x_c naar de zijde van het kleinste moleculairvolume verschoven.

Precies *bij* T_0 zal die sluiting bij het grensvolume $v = b$ ($x = x_c$) plaats vinden; bij waarden van $T < T_0$ zal de lengteplooi tot aan de kleinste volumina *ongesloten* blijven. Immers (zie de ruimtevoorstelling), dan zal een doorsnede $T =$ constant de grenskromme 6^a,

die in het grensvlak $v = b$ ligt, volgens een rechte lijn doorsnijden.

Die temperatuur T_0 kan dus in zekeren zin als een *derde* kritische temperatuur beschouwd worden. Want *boven* die temperatuur zal bij waarden van v in de nabijheid van b, d.w.z. bij zeer groote drukken, *nooit splitsing in twee vloeistoflagen* kunnen plaats vinden, evenmin als *boven* de gewone kritische temperaturen bij de enkelvoudige stoffen nooit splitsing in een vloeistof- en een dampphase kan intreden.

2^e. Is $v = \infty$, dan is voor elke waarde van x, $T = 0$. D.w.z., dan kan aan (6) niet voldaan worden. De plooi strekt zich dus nooit tot $v = \infty$ uit.

3^e. Is $x = 0$ of 1, dan gaat (6) over in de beide grenskrommen, liggende in de beide begrenzende T, v-vlakken, nl.

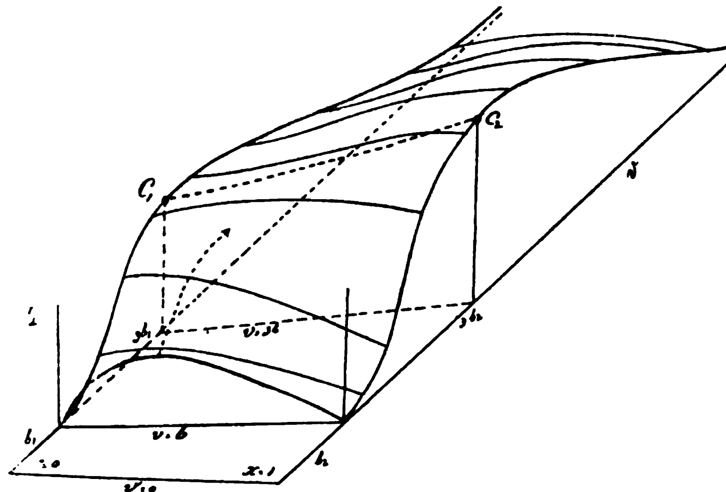
$$RT = \frac{2a_1}{v^3}(v - b_1)^2 \quad \text{en} \quad RT = \frac{2a_2}{v^3}(v - b_2)^2.$$

Met $v = 3\,b_1$ (resp. $3b_2$) geven deze beide curven behoorlijk

$$RT_1 = \frac{8}{27}\frac{a_1}{b_1} \quad ; \quad RT_2 = \frac{8}{27}\frac{a_2}{b_2}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6^b)$$

hetgeen wederom een goede contrôle is op de juistheid onzer boven afgeleide formule.

Die beide critische punten zijn tevens plooipunten der (dwars)-plooi, want men kan gemakkelijk aantoonen, dat aldaar $\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_x$, en ook $\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p = 0$ is.



Voor wij er nu toe overgaan de vergelijking voor de plooipuntskromme af te leiden, wil ik er nog even op wijzen, dat het tweede

lid van (6) *altijd positief* is, daar dit uit de som van twee essentieel positieve termen bestaat, zoodat het T, v, x-oppervlak nergens punten beneden het v, x-vlak heeft, die natuurlijk — wijl T niet negatief kan zijn — niet zouden voldoen. Verder, dat uit (6^a) en (6^b) volgt, dat wat de grenskromme 6^a betreft, voor $x = 0$ en $x = 1$ wordt gevonden $T = 0$, en wat de grenskrommen 6^b aangaat, zoowel voor $v = b_1$ (resp. b_2) als voor $v = \infty$ wederom T de waarde 0 aanneemt. (zie de figuur).

Daar de verhoudingen T_2/T_1 en b_2/b_1 zeer verschillend kunnen wezen al naar de verschillende stoffen, zoo zal het oppervlak (6) ook zeer verschillende bijzondere vormen kunnen vertoonen. Meestal behoort bij een grootere T_c een grootere b, en dan heeft het oppervlak de in de fig. aangeduide gedaante. Men ziet reeds bij oppervlakkige beschouwing, dat deze tamelijk ingewikkeld zal wezen.

6. Bepalen wij nu eerst uit (6) de meetkundige plaats der plooipunten. Deze kan worden gevonden door combinatie van de beide voorwaarden

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x}\right)_{p,T} = 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x^2}\right)_{p,T} = 0,$$

hetgeen tot

$$\frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial v}\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{p,T} = 0 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (7)$$

voert, wanneer f het tweede lid van (6) voorstelt. Immers dit tweede lid heeft in alle punten der spinodale lijn op het ψ-vlak dezelfde waarde, zoodat men bij het doorloopen van een element dier lijn heeft:

$$\frac{\partial f}{\partial x}\,dx + \frac{\partial f}{\partial v}\,dv = 0\,.$$

Maar in het plooipunt kan men een element der spinodale lijn ook als een element der connodale lijn beschouwen, en wel als de lijn, die de twee raakpunten van een dubbelraakvlak verbindt, wanneer de raakpunten elkaar op oneindig kleinen afstand zijn genaderd. En daar in die twee raakpunten de druk even groot is, verandert deze niet, wanneer men bij het plooipunt zich langs het beschouwde element der spinodale lijn beweegt. Derhalve is

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{p,T} dx,$$

waardoor terstond de vergelijking (7) ontstaat.

Ter verkorting schrijven we nu voortaan: $b_1\sqrt{a_2} - b_2\sqrt{a_1} = \pi$, waardoor het tweede lid van (6) overgaat in

$$f = \frac{2}{v^3}\left[x(1-x)\left\{\pi + a(v-b)\right\}^2 + a(v-b)^2\right].$$

De waarde van $\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{p,T}$ vinden wij uit (4), nl.

$$\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{p,T} = \frac{\beta - \frac{2a\sqrt{a}}{RT}\frac{(v-b)^2}{v^2}}{1 - \frac{2\,^a/_v}{RT}\frac{(v-b)^2}{v^2}}.$$

En daar de noemer van deze uitdrukking niet $= \infty$ kan worden, gaat dus (7) over in

$$\left(1 - \frac{2\,^a/_v}{RT}\frac{(v-b)^2}{v^2}\right)\frac{\partial f}{\partial x} + \left(\beta - \frac{2a\sqrt{a}}{RT}\frac{(v-b)^2}{v^2}\right)\frac{\partial f}{\partial v} = 0. \quad . \quad (7^a)$$

Nu is

$$\left.\begin{array}{l} ^1/_2\, v^3\, \frac{\partial f}{\partial x} = \theta^2(1-2x) - 2x(1-x)\theta a\beta - 2a(v-b)\beta + 2a\sqrt{a}(v-b)^2 \\ ^1/_2\, v^3\, \frac{\partial f}{\partial v} = \qquad 2x(1-x)\theta a + 2a(v-b) \qquad - \frac{3\varphi}{v} \end{array}\right\},$$

wanneer men $\pi + a(v-b)$ ter verkorting θ noemt, en $^1/_2\, v^3 f$ door φ voorstelt.

Hierdoor gaat ($7a$) over in

$$\left\{1 - \frac{2^a/_v}{RT}\frac{(v-b)^2}{v^2}\right\}\left\{\theta^2(1-2x) + 2a\sqrt{a}(v-b)^2\right\} - \left\{\beta - \frac{2a\sqrt{a}}{RT}\frac{(v-b)^2}{v^2}\right\}\frac{3\varphi}{v} +$$
$$+ 2\left\{x(1-x)\theta a + a(v-b)\right\}\left[\left\{\beta - \frac{2a\sqrt{a}}{RT}\frac{(v-b)^2}{v^2}\right\} - \beta\left\{1 - \frac{2^a/_v}{RT}\frac{(v-b)^2}{v^2}\right\}\right] = 0.$$

Hierin is nu de vorm tusschen [ ] blijkbaar:

$$-\frac{2\sqrt{^a/_v}}{RT}\frac{(v-b)^2}{v^2}(av - \beta\sqrt{a}) = -\frac{2\sqrt{^a/_v}}{RT}\frac{(v-b)^2}{v^2}\theta,$$

daar $av - \beta\sqrt{a} = \pi + a(v-b) = \theta$ is. Verder is volgens (6) $RT = \frac{2\varphi}{v^3}$, zoodat wij verkrijgen:

$$\left\{1 - \frac{a(v-b)^2}{\varphi}\right\}\left\{\theta^2(1-2x) + 2a\sqrt{a}(v-b)^2\right\} - \left\{\beta - \frac{a\sqrt{a}\,v(v-b)^2}{\varphi}\right\}\frac{3\varphi}{v} -$$
$$- \frac{2\theta\sqrt{a}(v-b)^2}{\varphi}\left\{x(1-x)\theta a + a(v-b)\right\} = 0.$$

En daar $\varphi - a(v-b)^2 = x(1-x)\theta^2$ is, zoo verkrijgen wij na vermenigvuldiging met φ:

$$x(1-x)\theta^2\left[\theta^2(1-2x)+\underline{2a\sqrt{a}(v-b)^2}\right]-3\frac{x(1-x)\theta^2+a(v-b)^2}{v}\left\{\beta\varphi-a\sqrt{a}.v(v-b)^2\right\}-$$

$$-2\theta\sqrt{a}\,(v-b)^2\left[\underline{x\,(1-x)\,\theta a}+a\,(v-b)\right]=0.$$

Hierin vallen de onderstreepte termen weg. En voor $\beta\varphi - a\sqrt{a}\,.\,v\,(v-b)^2$ kan men schrijven:

$$\beta x\,(1-x)\,\theta^2-\sqrt{a}\,(v-b)^2\,(av-\beta\sqrt{a})=\beta x\,(1-x)\,\theta^2-\sqrt{a}\,(v-b)^2\,\theta,$$

zoodat wij na deeling door θ en vermenigvuldiging met v verkrijgen:

$$x\,(1-x)\,\theta^2\left[(1-2x)\,v-3x\,(1-x)\,\beta\right]+\sqrt{a}\,(v-b)^2\left[-2av(v-b)+3x(1-x)\theta^2-\right.$$

$$\left.-3\sqrt{a}\,\beta x\,(1-x)\,\theta+3a\,(v-b)^2\right]=0,$$

of eindelijk:

$$x(1-x)\theta^2\left[(1-2x)\,v-3x\,(1-x)\,\beta\right]+\sqrt{a}\,(v-b)^2\left[3x\,(1-x)\,\theta(\theta-\beta\sqrt{a})+\right.$$

$$\left.+a\,(v-b)\,(v-3b)\right]=0\,,\quad .\quad .\quad .\quad (8)$$

waarin $\theta-\beta\sqrt{a}$ nog door $av-2\beta\sqrt{a}$ kan worden vervangen.

Dit is dus de gezochte vergelijking van de v,x-projectie der meetkundige plaats van al de plooipunten, die bij verschillende T op de ψ-vlakken kunnen voorkomen. Gecombineerd met (6) vinden wij de punten van het door (6) voorgestelde oppervlak, welke aan de plooipuntsvoorwaarde voldoen, d. w. z. de vergelijking van de plooipuntslijn als ruimtekromme. Die vergelijking (6) kan worden geschreven:

$$RT=\frac{2}{v^3}\left[x\,(1-x)\,\theta^2+a\,(v-b)^2\right],\quad .\quad .\quad .\quad (6)$$

waarin dus $\theta=\pi+a\,(v-b)$, en $\pi=b_1\sqrt{a_2}-b_2\sqrt{a_1}$.

Voor $v=b$ gaat (8) over in

$$(1-2x)\,b-3x\,(1-x)\,\beta=0,$$

gevende $x_c=\frac{1}{r}\left[(r+1)-\sqrt{r^2+r+1}\right]$, zooals wij reeds boven (in § 5) voor dit grensgeval hebben afgeleid.

Tenslotte maken wij er opmerkzaam op, dat de doorsneden van het door (6) gegeven oppervlak bij constant volume *alleen bij* $v=b$ tot aan $T=0$ ($x=0$ en 1) doorloopen. Bij alle volumina $>b$ zal, naar uit (6) onmiddellijk blijkt, bij $x=0$ of 1 T een *eindige* waarde, n.l. $\frac{2a\,(v-b)^2}{v^3}$ aannemen. De T,x-grenslijn houdt dan bij

$x = 0$ of 1 bij genoemde waarde van T plotseling aan de T-as op (zie ook de ruimtevoorstelling).

De eigenlijke discussie der vergelijkingen (6) en (8) moet voor eene afzonderlijke Verhandeling worden bewaard. Er zal dan o.a. blijken, dat de verschillende vormen der spinodale en plooipuntslijnen, welke speciaal bij anomale stoffen worden aangetroffen, reeds bij *normale* stoffen mogelijk zijn, mits de verhouding der beide kritische temperaturen $^{T_2}/_{T_1}$ slechts groot genoeg zij. Die door (6) gegeven spinodale lijnen zullen voor verschillende temperaturen gemakkelijk berekenbaar blijken, en wat den loop der plooipuntslijnen betreft (er zijn er twee, die onafhankelijk van elkaar zijn), zoo zullen op eenvoudige wijze eenige gevolgtrekkingen daaromtrent kunnen worden afgeleid.

Ook zal blijken, wat trouwens de aard der vergelijking (6) reeds mede brengt, dat lengte- en dwarsplooi — tenminste wat de *spinodale* lijnen betreft (zie ook VAN DER WAALS, Cont. II, p. 175) — geen afzonderlijke plooien zijn, maar één enkele plooi, waarvan het plooipunt al naar de omstandigheden nu eens aan de zijde der kleine volumina, dan eens elders kan liggen.

Plantenkunde. — De Heer HUGO DE VRIES biedt eene mededeeling aan van den Heer E. VERSCHAFFELT, „*Eenige waarnemingen over den lengtegroei van stengels en bloemstelen.*"

(Mede aangeboden door den Heer J. W. MOLL.)

Reeds een oppervlakkige waarneming leert dat in vele gevallen de groei van stengels, blad- en bloemstelen in hooge mate afhankelijk is van de daarop zittende organen: knoppen, bladschijf, bloemen. Worden deze laatste verwijderd, zoo staat de groei der axiele deelen meestal stil en sterven deze zelfs na korter of langer tijd af.

In de literatuur heb ik echter geen onderzoekingen vermeld gevonden, waardoor men zou hebben getracht dit verschijnsel nader te analyseeren; en, bijvoorbeeld in het geval van bloemstelen, na te gaan of het wegsnijden van bepaalde deelen der bloem evenveel invloed had op den groei van den steel als het verwijderen der bloem in haar geheel. Bij eenige voorjaarsplanten heb ik dit thans door groeimetingen kunnen uitmaken, en zal hieronder in het kort de uitkomsten mededeelen.

Bij voorkeur heb ik mij daarvoor tot bloemen gewend, omdat hier aan den top van eenzelfde spil organen van verschillende phy-

siologische functie samen voorkomen, en de proeven dientengevolge grooter afwisseling toelieten. In een geval, dat van *Eranthis hiemalis* Salisb., zal ik eenigszins uitvoeriger den loop van het onderzoek en zijn resultaten beschrijven; om de overige onderzochte voorbeelden beknopter te bespreken.

De stengel van *Eranthis* draagt, zooals bekend is, aan zijn top een enkele bloem en vlak onder deze, tot een soort breede kraag vereenigd, een krans van drie groene, in slippen verdeelde, zittende bladen. Zoolang de stengel nog onder den grond zit, is zijn top scherp naar beneden omgebogen, en is de nog volkomen gesloten bloem, beschermd door de drie daaromheen geslagen, nog gele bladen, hangend. Zoodra de stengeltop boven den grond uitsteekt, en ook de bloem vrij is gekomen, richt deze zich op, om zich spoedig te ontplooien; dan spreidt ook de basaalkraag zich uit, en wordt groen. De groeimetingen werden gedaan in het stadium begrepen tusschen het tijdstip waarop de stengel nog niet boven den grond zichtbaar is, en dat; waarop bloembladen en meeldraden afgevallen zijnde, enkel nog de bevruchte stampers overblijven. Om dezen tijd staat de lentegroei stil. Of naderhand, tijdens het rijp worden der vruchten, zooals bij andere planten een nieuwe periode van groei aanbreekt, heb ik niet onderzocht.

De planten, die tot het onderzoek dienden, werden overgebracht in een kweekkas van den Amsterdamschen Hortus botanicus, waarin de temperatuur gemiddeld 20° C. bedroeg, en waarin zich de exemplaren zeer snel en volkomen normaal ontwikkelden.

Ik zal beginnen met door een paar voorbeelden duidelijk te maken, dat de aanwezigheid der boven aan den top zittende organen noodig is om den stengel zijn normalen lengtegroei te laten doorloopen.

De stengel van een *Eranthis* was 4 Febr. 1905 40 mm. lang, gemeten van de basis bij het rhizoom tot de inplanting van den bladkrans. In de kweekkas gebracht, werd de plant aanvankelijk dagelijks gemeten, later om de twee dagen; kortheidshalve zal ik hier enkel de lengte opgeven, die de stengel telkens na vier of vijf dagen had bereikt.

Datum	4.2.05	8.2	13.2	17.2	22.2	26.2
Lengte in mm.	40	89	135	154	162	162

In denzelfden tijd was de ontwikkeling van een stengel, waarop bladeren en bloem waren weggesneden:

Datum	4.2	8.2	13.2	17.2
Lengte	49	52	54	55

Ander voorbeeld van den groei bij een normalen stengel:

Datum	5.2	9.2	13.2	17.2	22.2	26.2
Lengte	44	98	128	145	150	150

en bij een stengel van bloem en bladeren beroofd:

Datum	5.2	9.2	13.2	17.2
Lengte	97	103	104	104

Terwijl bij normale *Eranthis*-stengels de top met de daarop gezeten bloem zich, in de kweekkas, na een paar dagen geheel had opgericht, bleef daarentegen de haakvormige kromming bij de van bloem en bladkrans beroofde stengels gedeeltelijk bestaan, en was het slechts zeer langzaam dat het uiteinde zich eenigermate oprichtte. Wat geen wonder is, als men weet dat het verdwijnen dezer kromming op ongelijkzijdigen groei van den stengeltop berust.

Nu werden op een reeks *Eranthis*-planten de boven aan den stengel voorkomende organen slechts voor een gedeelte weggenomen; bijv. de drie groene bladen, de bloembladen, de meeldraden, de stampers. Van dag tot dag werd de lengte van de stengels gemeten. Het resultaat dezer proefnemingen is bizonder duidelijk geweest. Zoolang de groene bladeren onbeschadigd bleven, was de lengtegroei van den stengel normaal te noemen. Hoogstens bleef deze iets beneden zijn gewone lengte, als of de geheele bloem of bepaalde bloemdeelen werden weggesneden. Daarentegen werd de groei zeer aanzienlijk belemmerd door het wegsnijden van den groenen bladkrans. Dat dit zoo is volgt uit de hieronder medegedeelde metingen.

Eranthis-stengel waarop enkel de drie bladen onder de bloem bewaard zijn, terwijl de bloem zelf is verwijderd:

Datum	7.2	11.2	15.2	19.2	22.2	26.2
Lengte in mm.	51	107	134	141	141	141.

Ander voorbeeld van hetzelfde geval:

Datum	6.2	10.2	13.2	17.2	22.2	26.2
Lengte in mm.	58	104	129	135	135	135

Eranthis-stengel, waarvan de basale bladkrans is weggesneden, terwijl de bloem ongeschonden blijft:

Datum	6.2	10.2	13.2	17.2	19.2
Lengte in mm.	86	96	97	100	100

Ander voorbeeld van hetzelfde geval:

Datum	7.2	11.2	15.2	17.2
Lengte in mm.	59	72	74	74

Terwijl dus een stengel die van zijn bloem werd beroofd, in den tijd van twaalf dagen zijn lengte met 176 % in de eerste en 133 % in de tweede proef vermeerderde, was deze lengtetoename in denzelfden tijd, bij een stengel waarop de bloem bewaard, maar de bladkrans weggenomen was, respectievelijk slechts 16 % en 25 %.

De invloed op den groei der aanwezigheid van den bladkrans volgt dus uit het voorgaande duidelijk genoeg. Ook in de andere door mij onderzochte gevallen moge de groei van de nog enkel een bloem dragende stengels iets aanzienlijker zijn geweest, dan die van stengels waarop èn bloem èn bladkrans verwijderd waren, stellig is dat de lengtegroei voor verreweg het grootste gedeelte wordt geregeld door de aanwezigheid der groene bladeren.

Hiermede staat ook in verband dat, na verwijdering van den bladkrans, de bloem zich slechts zeer langzaam en vaak ook maar gedeeltelijk, opricht.

Ofschoon het niet zeer waarschijnlijk is, zou toch het vermoeden kunnen rijzen, dat de waargenomen beteekenis der drie bladen daarop berust dat zij den stengel voorzien moeten van voedsel. Dit is echter niet zoo, zooals daaruit volgt dat in het donker dezelfde uitkomsten worden verkregen, dat dus ook de aanwezigheid der niet assimileerende bladeren een sterken lengtegroei van den stengel mogelijk maakt, die uitblijft zoodra enkel de bloem nog aan den top bewaard is gebleven. Het zal wel overbodig zijn ten bewijze hiervan getallen aan te voeren.

Evenmin komt het me na het voorgaande noodig voor in extenso de metingen mede te deelen, waaruit volgt dat het verwijderen der stampers, der meeldraden, of der bloembladen bij *Eranthis* weinig of geen invloed heeft op den lentegroei van den stengel. Daarentegen is het niet zonder belang op te merken dat de bladkrans vrij volledig moet worden weggesneden, wil men den groei spoedig zien ophouden. De drie groene bladeren vertoonen namelijk zelf basalen groei; en als hun voet niet wordt beschadigd, kan deze in den loop van eenige dagen merkbaar aan omvang toenemen; tegelijkertijd zet de stengel zijn lengtegroei voort.

Voorbeeld: voet der drie groene bladeren bewaard; ook de bloem onbeschadigd.

Datum	8.2	11.2	15.2	20.2	26.2
Lengte in mm.	54	81	113	145	142

Reeds den 15en was de bladkrans aanzienlijk uitgegroeid; aan den rand was van een wond niets meer te bemerken. In denzelfden tijd had een stengel van 102 mm. lengte, waarop de bladkrans zoo volledig mogelijk was weggesneden, terwijl de bloem onaangeroerd bleef, slechts 117 mm. lengte bereikt.

Mocht men thans geneigd zijn te denken dat niet de aanwezigheid van den krans groene bladen, maar het onbeschadigd zijn van de inplanting der bladen op den stengel datgene is waar het hier op aankomt, zoo kan ik hiertegen aanvoeren dat men van deze inplantingszone rondom een laagje weefsel kan verwijderen zonder dat de lentegroei er ernstig door wordt benadeeld. Ook van den eenigszins gewelfden bloembodem kan men een stuk afsnijden, of hem in het midden uithollen, zonder er meer gevolgen van te zien dan van het afplukken der daarop gezeten bloemdeelen.

Ten slotte zij hier nog vermeld dat *Eranthis*-stengels, dicht bij de inplanting op het rhizoom afgesneden, in staat zijn nog dagen lang te groeien als zij met den voet in water worden gezet, en hetzelfde laten zien als gansche plantjes. Verder is de aanwezigheid van één der drie groene bladen voldoende om een aanzienlijken lentegroei van den stengel mogelijk te maken: bijv. verlenging van 53 tot 89 mm. in veertien dagen. Dat ook bij de *Eranthis*-bladen de groei van den bladsteel afhankelijk is van de aanwezigheid der bladschijf behoeft hier nu geen verder betoog meer; ik heb me er echter ook door metingen van overtuigd.

Galanthus nivalis L. verschaft ons de gelegenheid op ditzelfde gebied verschijnselen van anderen aard waar te nemen. Bij deze plant loopt de stengel ook uit in één enkele bloem, die echter, als zij volwassen en ontloken is, hangt aan een dunnen, slappen, bloemsteel. Deze is ingeplant op den top van den stengel, waar ook de twee vergroeide schutbladen staan, die den bloemknop vóór zijn ontplooiing omhulden. Hier moeten wij derhalve den invloed nagaan van de terminale organen zoowel op den groei van den stengel als op dien van den bloemsteel.

Wat de lengtegroei van den stengel betreft, deze is volkomen onafhankelijk van de aanwezigheid der bloem. Een enkel voorbeeld zal voldoende zijn om dit aan te toonen. De stengel werd gemeten van het punt waar hij uit den bol te voorschijn kwam, tot de inplanting der schutbladen; deze omgaven nog de bloemknop; bij *a.* bleef de plant onbeschadigd, bij *b.* werden schutbladen en bloem tot aan den voet weggesneden.

Datum	13.2	16.2	20.2	23.2	26.2
Lengte in mm. *a*.	90	133	157	161	162
b.	46	60	90	105	108

Daarentegen houdt de groei van den bloemsteel op zoodra de bloem wordt verwijderd. De invloed der bloem op dit orgaan is zelfs zoo groot, dat reeds na een paar dagen de steel van afgesneden bloemen aan den top geel wordt, en spoedig, van boven naar beneden, afsterft. De metingen wijzen er op dat het vruchtbeginsel hier, zooal geen overwegende, dan toch een aanzienlijke rol speelt. Zoo verlengden zich bloemstelen van reeds geopende bloemen tusschen 28.2.05 en 6.3.05, in twee gevallen, resp. van 16 en 14 mm. tot 23 en 24 mm.; een bloem waarvan het perianth werd verwijderd, in denzelfden tijd, van 17 tot 21 mm., terwijl twee van hun bloem beroofde bloemstelen, resp. 20 en 14 mm. lang, het den volgenden dag tot 22 en 16 mm. hadden gebracht, doch daarna afstierven. Afknippen der meeldraden heeft geen grooten invloed op den groei; doch blijft de groei wel heel gering als èn meeldraden èn perianth worden verwijderd, zoodat bij *Galanthus* het vruchtbeginsel den groei van den bloemsteel wel in hooge mate, maar toch niet uitsluitend beheerscht. Daarentegen blijft de bloemsteel leven zoolang het vruchtbeginsel aan zijn top nog aanwezig is.

Volkomen hetzelfde doet zich voor bij *Narcissus Pseudo-Narcissus* L., waar de stengel gewoon doorgroeit als de bloem wordt afgesneden, de bloemsteel echter ophoudt te groeien en afsterft zoodra het vruchtbeginsel ontbreekt. Ik kan hier nog bijvoegen dat het voor den stengelgroei geen verschil uitmaakt of men den top afsnijdt boven of beneden de aanzwelling, die het punt aangeeft, waar schutbladen en bloemsteel zijn ingeplant, zoodat ook deze zone geen beteekenis heeft voor den groei der daaronder gelegen deelen. Ook in het basale gedeelte afgesneden, en dus van den bol afgezonderde stengels van *Galanthus* en *Narcissus*, of zelfs stukken daarvan, als die worden genomen van planten met nog gesloten bloemknoppen, groeien flink door, de bloemknop moge er al dan niet op aanwezig zijn.

Tulipa Gesneriana L. vertoont wederom iets anders. Hier wordt de bloem gedragen door een bebladerden stengel; de naar de basis toe gelegen stengelleden houden ongeveer op met groeien tegen den tijd dat de bloem van buiten zichtbaar wordt, en zich zal gaan openen. In dit stadium echter groeit het bovenste stengellid, met de bloem aan den top, nog aanzienlijk in de lengte. Daarvoor is nu de aanwezigheid der bloem volstrekt noodzakelijk. Het bovenste stengel-

het staat in zijn groei stil, en sterft af, zoodra de bloem afgesneden wordt.

Voorbeeld: *a.* bloem aanwezig; *b.* bloem verwijderd. Gemeten werd het bovenste stengellid.

Datum	6.3	8.3	13.3
Lengte in mm. *a.*	42	53	83
b.	41	42	44

Uit de hieronder medegedeelde metingen is de beteekenis der verschillende bloemdeelen op te maken:

a. perianth verwijderd.
b. meeldraden verwijderd.
c. stamper verwijderd.

Datum	6.3	8.3	13.3
Lengte in mm. *a.*	36	41	45
b.	46	63	70
c.	41	51	68

Ofschoon dus verwijdering van elk der orgaankransen op zich zelf den groei van het bovenste stengellid gedeeltelijk onderdrukt, blijkt toch dat hierin aan de bloembladen de aanzienlijkste beteekenis toekomt. Het bovenstaande is trouwens slechts een voorbeeld, gekozen uit meerdere overeenstemmende metingen.

Ten slotte werden ook nog eenige waarnemingen gedaan op *Crocus vernus* All. Daar hier het vruchtbeginsel vrij diep ligt, weggedoken in de buis, gevormd door de groene bladen, en de schutbladen die daar omheen zijn gelegen, moesten voor de metingen opengesneden planten worden gebruikt, waarbij de bloem in haar geheele lengte werd blootgelegd. Daarvoor werden bloemen gekozen, die nog door schutbladen omgeven, en volkomen gesloten, even met den top boven den grond zichtbaar werden. Het bleek echter dat in dit stadium de stengel waarop de bloem is gezeten ongeveer zijn volle lengte had bereikt en nog slechts enkele millimeter groeide. De verdere lengtegroei, die nog zeer aanzienlijk is, en de bloem boven den grond brengt, komt zoo goed als geheel voor rekening der kroonbuis, tusschen het vruchtbeginsel en de losse slippen van het bloemdek. Enkel op dit stadium heb ik verder mijn aandacht gevestigd. Een paar metingen der kroonbuis zal ik mededeelen.

a. bloem onbeschadigd.
b. kroonslippen verwijderd.
c. kroonslippen, meeldraden en stijl bij het bovenste uiteinde der vergroeide kroonbuis weggesneden.

	Datum	8.3	9.3	11.3
Lengte in mm.	*a*.	46	101	108
	b.	55	84	84
	c.	31	72	72

De verwijdering van de terminale organen is dus wel niet zonder invloed gebleven op den groei der kroonbuis, doch heeft dezen niet in zoo sterke mate kunnen beperken als dit in vorige gevallen is gebleken.

Opmerking verdient ook nog dat het wegsnijden der antheren en der stempels niet verhinderde dat meeldraden en stijl ongeveer hunne normale lengte bereikten.

Samenvattend, heeft het onderzoek dus geleerd dat de normale lengtegroei van den stengel bij *Eranthis hiemalis* slechts mogelijk is bij aanwezigheid van den bladkrans aan den top, terwijl de bloem daarop geen invloed uitoefent. Dit laatste geldt insgelijks voor den stengel van *Galanthus nivalis* en *Narcissus Pseudo-Narcissus*; de bloemsteel echter, bij deze beide planten, staat in zijn groei stil zoodra de bloem wordt afgesneden, waarbij het vruchtbeginsel vooral van beteekenis blijkt. Bij *Tulipa Gesneriana* is het voornamelijk door het bloemdek dat de lengtegroei van het bovenste stengellid wordt geregeerd; bij *Crocus vernus* ten slotte is de groei van kroonbuis, meeldraden en stijl in hooge mate onafhankelijk van de aanwezigheid zoowel van bloemdekslippen als van antheren en stempels.

Wiskunde. — De Heer Jan de Vries biedt een mededeeling aan over: „*Een groep van algebraische stralencomplexen.*"

§ 1. In de onderstelling dat de stralen a van een waaier (A, α) projectief zijn met de krommen van den n^{den} graad, b^n, welke door n^2 vaste punten, B_k, van het vlak β gaan, beschouwen wij den complex der stralen welke op homologe lijnen rusten. Voor $n=1$ vindt men blijkbaar den *tetraedralen complex*.

Uit eenig punt P wordt (A, α) op β geprojecteerd in een waaier (A', β), die met den bundel (b^n) een kromme c^{n+1} voortbrengt. Wij hebben dus een *complex van den graad* $(n+1)$.

De kromme c^{n+1} verandert blijkbaar niet als men het punt P langs de rechte AA' verplaatst; de doorgangen der ∞^2 complexkegels (P) met het vlak β behooren dus tot een stelsel ∞^2. Het is gemakkelijk in te zien, dat zij een *net* vormen.

Immers, zal zulk een kromme c^{n+1} het punt X bevatten, en is b^n_X de kromme door B_k en X, a_X de daaraan toegevoegde straal uit A, dan moet het punt A' gelegen zijn op de rechte, die X verbindt met den doorgang van a_X op het vlak β. Evenzoo levert een tweede punt, waardoor c^{n+1} moet gaan, een tweede rechte, welke A' bevat. Daar c^{n+1} bepaald is, zoodra men A' heeft, kan men dus door twee willekeurige punten van β *een* kromme c^{n+1} leggen.

Op de rechte $\alpha\beta$ bepalen de gegeven bundels een verwantschap $(1, n)$; haar $(n+1)$ coïncidenties C_k liggen op elke c^{n+1}. Het net heeft dus (n^2+n+1) vaste basispunten [1]).

§ 2. Als A' zich verplaatst langs een in β gelegen rechte a', die het vlak α in S snijdt, zal de kromme c^{n+1} steeds moeten gaan door de n punten D_k welke a' gemeen heeft met de aan den straal AS toegevoegde kromme b^n. Zij gaat dan door $(n+1)^2$ vaste punten, beschrijft dus een in het net begrepen bundel.

Tot de $3n^2$ dubbelpunten van tot dien bundel behoorende krommen moeten gerekend worden de n snijpunten van $\alpha\beta$ met de c^n, welke door de punten B_k en D_k gaat. Derhalve bevat a', buiten S, $(3n^2-n)$ punten A', waarvoor de overeenkomstige kromme c^{n+1} een dubbelpunt vertoont.

Als A' met een der basispunten B_k samenvalt, dan brengen de projectieve bundels (A') en (b^n) een c^{n+1} voort, die in dat punt B een dubbelpunt bezit. Volgens een bekende eigenschap vervangt B dan twee der dubbelpunten voorkomende in den bundel (c^{n+1}), welke ontstaat als men A' langs een door B getrokken rechte a' verplaatst. Hieruit volgt, in verband met het voorgaande:

De meetkundige plaats der toppen van complexkegels, welke een dubbelribbe bezitten, is een kegel Δ van den graad $n\,(3n-1)$, die A tot top heeft en twee maal door elke ribbe AB_k gaat.

§ 3. Als P het vlak α doorloopt, bestaat de complexkegel (P) steeds uit het vlak α en een kegel van den graad n, die door α langs de rechten AC_k wordt gesneden. Dus is α een *hoofdvlak* en tevens bestanddeel van het singuliere oppervlak.

---

[1]) Ter bepaling van dit bijzondere net kan men blijkbaar slechts $\frac{1}{2}\,n\,(n+3)-1$ punten B en drie punten C willekeurig kiezen.

Ook β behoort hiertoe. Immers, ligt P in β, dan behooren tot den complex de stralen uit P naar den straal a, die overeenkomt met de door P getrokken kromme b^n. Alle overige complexstralen door P liggen in β; daar zij allen een straal a en de toegevoegde kromme b^n snijden, dus n complexstralen vertegenwoordigen, ontaardt (P) in het vlak α en het n-voudig gelegde vlak β. Dus is β een *n-voudig hoofdvlak* en bestaat het *singuliere oppervlak* uit een enkelvoudig vlak, een n-voudig vlak en een kegel Δ van den graad $n(3n-1)$.

De complex bezit (n^2+n+2) enkelvoudige *hoofdpunten*, nl. het punt A, de n^2 punten B_k en de $(n+1)$ punten C_k.

§ 4. De dubbelpunten van tot een net behoorende krommen c^p liggen, zooals bekend is, op een kromme H van den graad $3(p-1)$, de kromme van HESSE van het net, welke twee maal door elk vast punt van het net gaat. Deze eigenschap kan op de volgende wijze aangetoond worden.

Men neemt een rechte l en een punt M willekeurig aan. De c^p, welke l in L raakt, snijdt ML nog in $(p-1)$ punten Q. Daar de krommen, die door M gaan, een bundel vormen, zoodat $2(p-1)$ van hen l aanraken, gaat de m.pl. van Q $2(p-1)$ maal door M, is derhalve van den graad $3(p-1)$. Door elk van haar snijpunten S met l gaat een c^p, die met elke der rechten l en MS twee in S samenvallende punten gemeen heeft, dus een dubbelpunt dezer c^p is.

Bijgevolg is de m.pl. der dubbelpunten een kromme van den graad $3(p-1)$.

Gaat l door een basispunt B van het net, dan snijdt de bundel, die door M bepaald wordt, op l een involutie van den graad $(p-1)$ in. Daar deze $2(p-2)$ coïncidenties L oplevert, is de m.pl. van Q nu slechts van den graad $(3p-5)$. Dus vertegenwoordigt B voor elke door dat punt getrokken rechte l twee snijpunten met de m.pl. der dubbelpunten, is derhalve een dubbelpunt dier kromme.

Raakt l in B_1 aan de kromme c_1^p, welke in B_1 een dubbelpunt heeft, en kiest men M willekeurig op deze kromme, dan hebben de krommen van den door M aangewezen bundel in B_1 een vaste raaklijn, en is B_1 een der coïncidenties der involutie van den graad $(p-1)$. De m.pl. der dubbelpunten heeft dan in B_1 drie samenvallende punten met l gemeen; zij heeft bijgevolg in B_1 dezelfde raaklijnen als c_1^p.

Voor het net N^{n+1} der in het vlak β gelegen krommen c^{n+1} ontaardt de meetkundige plaats der dubbelpunten H in de rechte $\alpha\beta$ en een kromme van den graad $(3n-1)$. Immers $\alpha\beta$ vormt met elke kromme b_n een ontaarde kromme c^{n+1}.

De meetkundige plaats der dubbelribben van complexkegels is een kegel met top A, van den graad $(3n-1)$, die de n^2 rechten AB_k tot dubbelribben heeft.

§ 5. De raaklijnen in de dubbelpunten van een net N^p omhullen een kromme Z der klasse $3(p-1)(2p-3)$ [1]), de kromme van ZEUTHEN. Zij ontaardt voor het bovenbedoelde net N^{n+1}; immers de raaklijnen aan de krommen b^n in hun snijpunten met $\alpha\beta$ omhullen een kromme, die een bestanddeel der kromme Z moet zijn. De bundel (b^n) is projectief met den bundel van zijn poolkrommen p^{n-1} t. o. v. een punt O; de snijpunten van homologe krommen vormen een kromme van den graad $(2n-1)$; in elk van haar snijpunten S met $\alpha\beta$ wordt een kromme b^n door OS aangeraakt; deze raaklijnen omhullen derhalve een kromme Z' der klasse $(2n-1)$.

De kromme van ZEUTHEN bestaat dus voor N^{n+1} uit de omhullende Z' en een kromme Z'' van de klasse $3n(2n-1)-(2n-1) = (3n-1)(2n-1)$.

De paren van raaklijnen in de dubbelpunten van eigenlijke krommen van N^{n+1} bepalen op een rechte l een symmetrische verwantschap met kenmerkend getal $(2n-1)(3n-1)$. Tot de coïncidenties behooren de snijpunten S van l met de kromme H; aan zulk een punt S zijn $(2n-1)(3n-1)-2$ punten toegevoegd, die buiten S liggen; dus is S een dubbele coïncidentie. De overige $4(n-1)(3n-1)$ coïncidenties zijn blijkbaar afkomstig van keerpuntsraaklijnen.

De meetkundige plaats der toppen van complexkegels, die een keerribbe bezitten, bestaat uit $4(n-1)(3n-1)$ ribben van den kegel Δ.

Een algemeen net van den graad $(n+1)$ bevat $12(n-1)n$ keerpuntskrommen, dus $4(n-1)$ meer; derhalve vervangt elke der $2(n-1)$ figuren, die uit de rechte $\alpha\beta$ en een haar aanrakende kromme b^n bestaat, twee krommen c^{n+1} met keerpunt. De dubbelpunten dezer figuren vormen blijkbaar met de punten C_n de doorsnede van $\alpha\beta$ met de kromme H.

§ 6. Op de doorgangen van een vlak π met de vlakken α en β bepalen de bundels (a) en (b^n) twee puntenreeksen in verwantschap $(n, 1)$; de omhullende der verbindingsrechten van homologe punten is blijkbaar een kromme der $(n+1)^e$ klasse, welke $\alpha\pi$ raakt in haar snijpunt met den straal a, die toegevoegd is aan de kromme b^n door het punt $\alpha\beta\pi$, terwijl ze $\beta\pi$ raakt in haar snijpunten met

[1]) Dit is op eigenaardige wijze aangetoond door Dr. W. BOUWMAN (Ueber den Ort der Berührungspunkte von Strahlenbüscheln und Curvenbüscheln, N. Archief voor Wiskunde, 2e reeks, IV, 264).

de kromme b_0^n, waarvoor de overeenkomstige straal door $\alpha\beta\pi$ gaat.

De complexkromme van het vlak π heeft de rechte $\beta\pi$ tot n-voudige raaklijn, is dus rationaal.

Als de kromme b_0^n den doorgang $\beta\pi$ aanraakt, dan is de veelvoudige raaklijn tevens buigraaklijn.

Wij letten nu op de raaklijnen r uit het punt $S \equiv \alpha\beta$ aan de met a overeenkomende kromme b^n. De omhullende dezer raaklijnen heeft de rechte $\alpha\beta$ tot veelvoudige raaklijn; haar raakpunten zijn de $2(n-1)$ coïncidenties der involutie, welke de bundel (b^n) op $\alpha\beta$ insnijdt. Daar S blijkbaar $n(n-1)$ rechten r uitzendt, is de bedoelde omhullende van de klasse $(n-1)(n+2)$.

De vlakken, welke een complexkromme bevatten, waarvan de n-voudige raaklijn tevens buigraaklijn is, omhullen een vlakke kromme van de klasse $(n-1)(n+2)$.

§ 7. De kromme (π) kan op drie verschillende wijzen ontaarden.

Ten eerste kan het punt $\alpha\beta\pi$ met zich zelf overeenkomen, zoodat (π) uiteenvalt in een *waaier* en een *kromme der n^{de} klasse.* Dit geschiedt blijkbaar als π door een der hoofdpunten C_k gaat.

Ten tweede kan de involutie op $\beta\pi$ ontaarden, zoodat al haar groepen een vast punt bevatten; ook dan zondert zich een *waaier* van complexstralen af. Dit zal gebeuren, wanneer π door een der hoofdpunten B_k gaat.

Ten derde kan π het hoofdpunt A bevatten. Dan bepaalt de kromme b^n, die overeenkomt met den straal $a \equiv \alpha\pi$, op $\beta\pi$ de toppen van n waaiers, terwijl ook A de top is van een waaier. De kromme π is dan door $(n+1)$ *waaiers* vervangen.

In een vlak door $\alpha\beta$, dus door alle hoofdpunten C_k, bestaat (π) natuurlijk ook uit $(n+1)$ *waaiers.*

Een ontaarding in *twee waaiers* met een kromme der klasse $(n-1)$ vindt plaats, als het vlak π twee hoofdpunten B_k of een punt B_k en een punt C_k bevat.

§ 8. Om een analytische voorstelling van den complex te verkrijgen, kunnen wij uitgaan van de vergelijkingen

$$x_3 = 0 \quad , \quad x_1 + \lambda x_2 = 0;$$
$$x_4 = 0 \quad , \quad a_x^n + \lambda b_x^n = 0.$$

Hier zijn a_x^n en b_x^n homogene functies van x_1, x_2, x_3, van den graad n.

Voor de snijpunten X en Y van een complexstraal met α en β is dan

$$x_1 : p_{13} = x_2 : p_{23} = x_4 : p_{43},$$
$$y_1 : p_{14} = y_2 : p_{24} = y_3 : p_{34}.$$

Na substitutie, en eliminatie van λ, vindt men een vergelijking van den vorm

$$p_{23} (a_1 p_{14} + a_2 p_{24} + a_3 p_{34})^{(n)} = p_{13} (b_1 p_{14} + b_2 p_{24} + b_3 p_{34})^{(n)},$$

waar door den exponent tusschen boogjes in herinnering wordt gebracht, dat hier aan een symbolische machtsverheffing moet gedacht worden.

Stelt men in $p_{k4} = x_k y_4 - x_4 y_k$ de coördinaat x_4 gelijk aan nul, dan vindt men voor den doorgang van den complexkegel van Y op β de vergelijking

$$(y_4 x_2 - y_2 x_3)(a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3)^{(n)} = (y_3 x_1 - y_1 x_3)(b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3)^{(n)},$$

of korter

$$y_1 x_3 b_x^n - y_2 x_3 a_x^n + y_3 (x_2 a_x^n - x_1 b_x^n) = 0.$$

Hieruit blijkt op nieuw, dat de doorgangen der complexkegels een net vormen.

Wiskunde. — De Heer JAN DE VRIES biedt een mededeeling aan: *„Over netten van algebraische vlakke krommen".*

Is een net van krommen van den graad n voorgesteld door een vergelijking in homogene coördinaten

$$y_1 a_x^n + y_2 b_x^n + y_3 c_x^n = 0,$$

dan kan men aan de kromme, welke door een stel waarden $y_1 : y_2 : y_3$ is aangewezen, het punt Y toevoegen, dat y_1, y_2, y_3 tot coördinaten heeft, en omgekeerd.

Een homogene lineaire betrekking tusschen de parameters y_k wijst dan een rechte, als m. pl. van Y, aan, welke overeenkomt met een in het net begrepen bundel.

Met de kromme van HESSE, H, die door de dubbelpunten van tot het net behoorende krommen gaat, komt nu een kromme (Y) overeen, waarvan de graad gemakkelijk is te bepalen. Immers, de bundel die door een willekeurige rechte l_Y wordt vertegenwoordigd, heeft $3(n-1)^2$ dubbelpunten. Voor den graad n'' van (Y) vindt men dus $n'' = 3(n-1)^2$.

Heeft een der krommen van een bundel in een der basispunten een dubbelpunt, dan vervangt zij twee der $3(n-1)^2$ tot den bundel behoorende krommen met dubbelpunt. De beeldrechte l_Y raakt dan aan de kromme (Y), en omgekeerd.

Onderstellen wij, dat het net b vaste punten bezit, dan gaat H twee maal door elk dier basispunten, heeft dus met de door een bepaald punt Y aangewezen netkromme c_Y^n nog $(nn'-b)$ enkelvoudige punten D gemeen; hier stelt $n'=3(n-1)$ den graad van H voor. De kromme c^n welke in D een dubbelpunt heeft, bepaalt met c_Y^n een bundel, die afgebeeld wordt door een raaklijn der kromme (Y). Hieruit volgt, dat de klasse van (Y) wordt aangewezen door $k''=3n(n-1)-2b$.

Ook het geslacht g'' dezer kromme is gemakkelijk te vinden. Daar de punten van (Y) één aan één zijn toegevoegd aan de punten van H, hebben deze krommen hetzelfde geslacht. Men heeft dus

$$g''=\tfrac{1}{2}(n'-1)(n'-2)-b=\tfrac{1}{2}(3n-4)(3n-5)-b.$$

Wij zullen nu het aantal dubbelpunten en het aantal keerpunten van (Y) zoeken. Deze aantallen, δ'' en $\varkappa''$, voldoen aan de betrekkingen

$$2\delta''+3\varkappa''=n''(n''-1)-k'',$$
$$\delta''+\varkappa''=\tfrac{1}{2}(n''-1)(n''-2)-g''.$$

Hieruit volgt, na eenige herleiding,

$$\delta''=\tfrac{3}{2}(n-1)(n-2)(3n^2-3n-11)+b,$$
$$\varkappa''=12(n-1)(n-2).$$

De kromme (Y) heeft dubbelpunten in de punten Y_B, die de beelden zijn van de krommen c_B^n, welke een dubbelpunt bezitten in een basispunt van het net. Immers, met elke rechte door een punt Y_B komt een bundel overeen, waarin c_B^n voor twee dubbelpuntskrommen moet gerekend worden.

Elk der overige dubbelpunten van (Y) is het beeld van een kromme c^n, die in het bezit is van twee dubbelpunten.

Een net N^n bevat dus $\tfrac{3}{2}(n-1)(n-2)(3n^2-3n-11)$ *krommen met twee dubbelpunten.*

Met een keerpunt van (Y) zal overeenkomen een kromme, welke in elken bundel, waartoe zij behoort, twee dubbelpuntskrommen vervangt. Volgens een bekende eigenschap moet die kromme zelf een keerpunt hebben. Voor een bepaalden bundel is haar keerpunt een der basispunten; deze bundel heeft tot beeld de raaklijn in het overeenkomstige keerpunt van (Y).

In een net N^n komen $12(n-1)(n-2)$ *krommen met een keerpunt voor.*

De beide hier bewezen eigenschappen worden gewoonlijk slechts

aangetoond voor een net, dat uit poolkrommen van een c^{n+1} bestaat. Wij hebben nu gevonden dat zij voor elk net gelden, onafhankelijk van het voorkomen van vaste punten B.

Wij kunnen nu ook gemakkelijk de klasse z bepalen van de omhullende Z der dubbelpuntsraaklijnen van het net.

Door een willekeurig punt P van een rechte l gaan z dezer raaklijnen. Voegen wij aan elke dezer raaklijnen de tweede raaklijn in het overeenkomstige dubbelpunt toe, dan snijden deze z raaklijnen de rechte l in z punten P'. De coincidenties der verwantschap (P,P') zijn van tweederlei aard. Ten eerste kunnen zij afkomstig zijn van keerpuntsraaklijnen, ten tweede van de snijpunten van l met de kromme H; elk dezer laatste snijpunten is evenwel als een dubbele coincidentie te beschouwen. Dus is $2z = 12(n-1)(n-2) + 6(n-1) = 6(n-1)(2n-3)$.

De kromme van ZEUTHEN *is van de klasse* $3(n-1)(2n-3)$.

Natuurkunde. — De Heer H. A. LORENTZ biedt een mededeeling aan over: *De beweging der electronen in de metalen.* III.

§ 16. Wij zullen thans de gevolgen onderzoeken van de onderstelling dat er meer dan éene soort van vrije electronen voorkomen en wel zullen *twee* soorten, positieve en negatieve, worden aangenomen. De grootheden die daarop betrekking hebben, onderscheiden wij door de indices 1 en 2, zoodat b.v. N_1 en N_2 de aantallen van de electronen der beide soorten per volume-eenheid voorstellen, m_1 en m_2 hunne massa's, $\frac{3}{2h_1}$ en $\frac{3}{2h_2}$ de gemiddelde snelheidsquadraten. Wij onderstellen dat de ladingen van gelijke grootte zijn, zoodat

$$e_2 = -e_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (48)$$

is; bovendien nemen wij ter vereenvoudiging aan dat, ook wanneer wij met verschillende metalen te doen hebben, alle positieve electronen aan elkaar gelijk zijn en eveneens alle negatieve.

Wanneer wij nu de beschouwingen die tot de vergelijking (21) geleid hebben, op elke soort van electronen toepassen, is de berekening van het electrisch geleidingsvermogen zeer gemakkelijk. Werkt nl. op een homogene metaalstaaf, die overal dezelfde temperatuur heeft, in de richting der lengte de electrische kracht E, dan vinden wij voor elke electronensoort, evenals in § 8

$$\nu = \frac{4\pi l A e}{3hm} E.$$

De electrische stroom per eenheid van doorsnede is de som van de twee stroomen die aan de positieve en de negatieve electronen te danken zijn. Hij wordt voorgesteld door

$$\left(\frac{4\pi l_1 A_1 e_1^2}{3h_1 m_1} + \frac{4\pi l_2 A_2 e_2^2}{3h_2 m_2}\right) E$$

en men heeft dus voor het geleidingsvermogen

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (49)$$

wanneer men

$$\sigma_1 = \frac{4\pi\, l_1\, A_1\, e_1^2}{3h_1\, m_1} \quad , \quad \sigma_2 = \frac{4\pi\, l_2\, A_2\, e_2^2}{3h_2\, m_2}$$

stelt. Voor deze grootheden, die men de bij de twee electronengroepen behoorende *gedeeltelijke geleidingsvermogens* kan noemen, kan men (verg. § 8) ook schrijven

$$\sigma_1 = \sqrt{\frac{2}{3\pi}} \cdot \frac{l_1\, N_1\, e_1^2\, u_1}{aT} \quad , \quad \sigma_2 = \sqrt{\frac{2}{3\pi}} \cdot \frac{l_2\, N_2\, e_2^2\, u_2}{aT} \quad . \quad . \quad (50)$$

§ 17. Bij alle andere vraagstukken die in de twee voorgaande mededeelingen besproken werden, doet zich nu een moeilijkheid voor. Wij zullen gemakkelijk verschillende ter sprake komende grootheden zoo kunnen bepalen, dat de toestand in een geopende of gesloten keten in zekeren zin stationair is, in zooverre nl. dat in geen deel der keten een steeds voortgaande opeenhooping van positieve of negatieve lading plaats heeft. Hiertoe is voldoende dat de *totale* stroom, d. w. z. de som der stroomen die aan de twee electronensoorten te danken zijn, voor elke doorsnede van een geopende keten 0 en voor elke doorsnede van een gesloten keten even groot is. Maar, al is aan deze voorwaarde voldaan, dan is daarmede nog niet gezegd, dat ook elke gedeeltelijke stroom op zich zelf in het eene geval overal 0 en in het andere geval overal even sterk is. Integendeel zullen onze vergelijkingen ons leeren dat, wanneer men niet zeer bijzondere en weinig aannemelijke onderstellingen maakt, de gedeeltelijke stroomen althans niet in alle gevallen aan deze voorwaarden kunnen voldoen. Doen zij dat niet, dan verandert, zooals men gemakkelijk inziet, het aantal positieve, en eveneens het aantal negatieve electronen dat tusschen twee doorsneden van den geleider aanwezig is. Daar nu, juist omdat de totale stroom aan elke doorsnede dezelfde is, de verandering van het aantal negatieve deeltjes gelijk moet zijn aan die van het aantal positieve deeltjes, kunnen wij zeggen dat de twee electronenstroomen in den regel ten gevolge zullen hebben dat in het eene deel van de keten een opeenhooping van „neutrale electriciteit" en in het andere deel een vermindering

van de hoeveelheid daarvan plaats heeft. Over hetgeen er dan verder zal gebeuren kan men verschillende onderstellingen maken. Men kan vooreerst aannemen dat overal waar steeds nieuwe electronen in een deel der keten komen, die deeltjes worden vastgelegd, b.v. aan de metaalatomen; de toestand zou dan niet in werkelijkheid stationair zijn, maar als „quasi-stationair" kunnen worden aangeduid. Deze opvatting brengt mede dat men aanneemt dat in die deelen der keten die voortdurend vrije electronen aan de andere deelen afgeven, steeds, door splitsing van metaalatomen, nieuwe vrije electronen ontstaan en men zou zich dan moeten voorstellen dat bij alle tot nog toe genomen proeven dit proces altijd door heeft plaats gehad, zonder dat iets dat op een vertraging ervan wijst, kon worden waargenomen, m. a. w. dat de voorraad neutrale electriciteit onuitputtelijk is.

Een andere opvatting is deze dat de neutrale electriciteit van de plaatsen waar zij door de electronenstroomen wordt opeengehoopt, naar de andere deelen der keten teruggevoerd wordt door een proces van diffusie. Men zou zich kunnen voorstellen dat men hierbij te doen heeft met deeltjes die elk bestaan uit twee vast met elkaar verbonden electronen, het eene positief en het andere negatief, en dat de diffusie dezer deeltjes het gevolg is van hunne warmtebeweging. De toestand zou dan *werkelijk* stationair kunnen worden.

Zoowel bij de eerste opvatting als bij de nadere uitwerking der tweede stuit men op groote zwarigheden.

§ 18. Bij de wiskundige behandeling der vraagstukken waarmede wij te doen zullen hebben, verdient het aanbeveling een paar hulpgrootheden in te voeren.

In het algemeen, in een niet-homogeen deel van de keten, zal voor een der electronensoorten de versnelling X bestaan uit het in (30) aangewezen deel X_m en uit het deel $\frac{e}{m}E$, dat aan de electrische kracht E te wijten is, zoodat de formule (21) voor den electronenstroom overgaat in

$$\nu = \frac{2}{3}\pi l \left[\frac{1}{h^2}\left(-\frac{2hA}{m}\frac{dV}{dx} + \frac{2heA}{m}E - \frac{dA}{dx}\right) + 2\frac{A}{h^2}\frac{dh}{dx}\right], \quad . \; (51)$$

Er is nu een bepaalde waarde der electrische kracht E aan te wijzen, waarbij deze electronenstroom 0 is. Duiden wij die electromotorische kracht door E aan, dan is, zooals men gemakkelijk uit (51) afleidt,

$$\mathrm{E} = \frac{1}{e}\frac{dV}{dx} + \frac{m}{2he}\frac{d \log A}{dx} + \frac{m}{e}\frac{d}{dx}\left(\frac{1}{h}\right) \quad . \; . \; . \; . \; (52)$$

en in het algemeen

$$\nu = \frac{4}{3} \pi l \frac{eA}{hm} (E - \mathrm{E}).$$

Hieraan beantwoordt een electrische stroom, waarvoor men de uitdrukking vindt als men met e vermenigvuldigt. De factor waarmede $E - \mathrm{E}$ dan vermenigvuldigd is, is klaarblijkelijk niet anders dan het gedeeltelijke geleidingsvermogen dat aan de beschouwde electronensoort te danken is.

Wanneer wij nu in den vorm (52) van (14) gebruik maken en hem op beide soorten van electronen toepassen, vinden wij

$$\left.\begin{aligned} \mathrm{E}_1 &= \frac{1}{e_1}\frac{dV_1}{dx} + \frac{2}{3}\frac{\alpha T}{e_1}\frac{d \log A_1}{dx} + \frac{4}{3}\frac{\alpha}{e_1}\frac{dT}{dx} \\ \mathrm{E}_2 &= \frac{1}{e_2}\frac{dV_2}{dx} + \frac{2}{3}\frac{\alpha T}{e_2}\frac{d \log A_2}{dx} + \frac{4}{3}\frac{\alpha}{e_2}\frac{dT}{dx} \end{aligned}\right\} \quad . \; . \; . \quad (53)$$

Is verder op de beschouwde plaats de normale doorsnede weer, evenals vroeger, Σ, dan heeft men voor de twee gedeeltelijke stroomen

$$i_1 = \sigma_1 (E - \mathrm{E}_1) \Sigma, \quad i_2 = \sigma_2 (E - \mathrm{E}_2) \Sigma, \quad . \; . \; . \quad (54)$$

en voor den geheelen stroom, met het oog op (49),

$$i = i_1 + i_2 = (\sigma E - \sigma_1 \mathrm{E}_1 - \sigma_2 \mathrm{E}_2) \Sigma. \quad . \; . \; . \; . \quad (55)$$

Het verdient hierbij opgemerkt te worden dat, zoodra E_1 en E_2 verschillend zijn, de twee gedeeltelijke stroomen i_1 en i_2 zich niet meer als de geleidingsvermogens σ_1 en σ_2 verhouden. Men kan echter uit de laatste vergelijkingen gemakkelijk afleiden

$$i_1 = j_1 + \frac{\sigma_1\sigma_2}{\sigma} (\mathrm{E}_2 - \mathrm{E}_1) \Sigma, \qquad i_2 = j_2 + \frac{\sigma_1\sigma_2}{\sigma} (\mathrm{E}_1 - \mathrm{E}_2) \Sigma,$$

als men stelt

$$j_1 = \frac{\sigma_1}{\sigma} i \quad , \quad j_2 = \frac{\sigma_2}{\sigma} i.$$

De grootheden j_1 en j_2 zijn dan de intensiteiten die de gedeeltelijke stroomen *zouden* hebben, wanneer zij evenredig waren met de gedeeltelijke geleidingsvermogens.

§ 19. Wij beschouwen nu in de eerste plaats een ongesloten keten, uit verschillende metalen samengesteld, en overal op dezelfde temperatuur gehouden. Daarbij nemen wij even als in § 6 aan dat het eene metaal geleidelijk in het andere overgaat. Wij noemen de uiteinden van de keten P en Q en rekenen x langs de keten van het eerste uiteinde naar het tweede.

In den stationairen of quasi-stationairen toestand zullen zekere potentiaalverschillen bestaan, en kan men stellen

$$E = -\frac{d\varphi}{dx}.$$

Uit de voorwaarde dat $i = 0$ is, volgt dan blijkens (55)

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\frac{\sigma_1}{\sigma} \mathrm{E}_1 - \frac{\sigma_2}{\sigma} \mathrm{E}_2 . \quad \ldots \ldots \quad (56)$$

Dit geeft, wanneer men de waarden (53) substitueert, $\frac{dT}{dx} = 0$ stelt en van P naar Q integreert,

$$\varphi_Q - \varphi_P = -\frac{1}{e_1}\int_P^Q \frac{\sigma_1}{\sigma}\frac{dV_1}{dx}dx - \frac{1}{e_2}\int_P^Q \frac{\sigma_2}{\sigma}\frac{dV_2}{dx}dx -$$

$$-\frac{2}{3}\frac{\alpha T}{e_1}\int_P^Q \frac{\sigma_1}{\sigma}\frac{d\log A_1}{dx}dx - \frac{2}{3}\frac{\alpha T}{e_2}\int_P^Q \frac{\sigma_2}{\sigma}\frac{d\log A_2}{dx}dx \quad . \; . \; . \quad (57)$$

Heeft het potentiaalverschil deze waarde, dan is $i = 0$, maar de gedeeltelijke stroomen hebben de van 0 verschillende waarden

$$i_1 = \frac{\sigma_1\sigma_2}{\sigma}(\mathrm{E}_2 - \mathrm{E}_1)\,\Sigma \quad , \quad i_2 = \frac{\sigma_1\sigma_2}{\sigma}(\mathrm{E}_1 - \mathrm{E}_2)\,\Sigma .$$

Daar bovendien deze waarden in het algemeen van punt tot punt zullen veranderen, doet zich reeds in dit eenvoudige geval de omstandigheid voor waarvan in § 17 gesproken werd.

Men kan nu vooreerst beproeven zoodanige onderstellingen te maken dat de toestand werkelijk stationair wordt. Daarbij stuit men op de moeilijkheid dat bezwaarlijk aan de tweede wet der thermodynamica kan worden voldaan. Deze vereischt n.l. dat wanneer in de ongesloten keten een stationaire toestand met overal dezelfde temperatuur bestaat, in de deelen der keten noch ontwikkeling noch absorptie van warmte plaats heeft. Ik ben er niet in geslaagd, omtrent de „neutrale electriciteit" in de keten, het diffundeeren daarvan uit het eene deel naar het andere en het dissociatie-evenwicht tusschen de vrije electronen, de aan de metaalatomen vastgehechte en de neutrale uit positieve en negatieve electronen samengestelde electriciteit eenigszins aannemelijke en eenvoudige voorstellingen te vinden, waardoor aan de genoemde voorwaarde voldaan wordt.

Men komt niet met de thermodynamische wetten in strijd wanneer men aanneemt dat er alleen een quasi-stationaire toestand ontstaat. Stelt men zich voor dat in sommige deelen der keten voortdurend positieve en negatieve electronen in gelijk aantal aan de metaal-

deeltjes worden vastgelegd, terwijl in andere deelen het omgekeerde plaats heeft, dan komt men wel tot een voortdurende warmteontwikkeling op de eene en een warmteabsorptie op de andere plaats, maar op thermodynamische gronden is daartegen, juist omdat er nu niet meer van een werkelijken evenwichtstoestand sprake is, niets in te brengen. Men zou het stelsel kunnen vergelijken met twee in dezelfde ruimte geplaatste, van elkaar gescheiden, waterhoudende stoffen met ongelijke dampspanning. Ook in dit laatste stelsel zal bij het overdistilleeren warmte onophoudelijk in de eene stof ontstaan en in de andere verdwijnen.

Intusschen is het weinig bevredigend, te moeten aannemen dat tusschen twee metalen van dezelfde temperatuur die elkaar aanraken, geen werkelijk evenwicht bestaat, en dat niet alleen de bedoelde ontwikkeling en absorptie van warmte plaats heeft, maar bovendien de toestand der metalen hoe langer hoe meer wordt gewijzigd.

Het schijnt dus dat er niet anders overblijft dan aan te nemen dat er *geen* opeenhooping van vrije electriciteit plaats heeft, m. a. w. dat niet alleen $i = 0$ is, maar ook i_1 en i_2 elk afzonderlijk. De voorwaarde hiervoor is dat $E_1 = E_2$ is, d. w. z. dat de electrische kracht die noodig is om den eenen electronenstroom te doen ophouden, ook juist voldoende is om den anderen tot staan te brengen. Dit vereischt blijkens (53) dat in elk punt der keten

$$\frac{1}{e_1}\frac{dV_1}{dx} + \frac{2}{3}\frac{\alpha T}{e_1}\frac{d \log A_1}{dx} = \frac{1}{e_2}\frac{dV_2}{dx} + \frac{2}{3}\frac{\alpha T}{e_2}\frac{d \log A_2}{dx} \quad . \quad . \quad (58)$$

is of met het oog op (48), dat

$$\frac{2}{3}\alpha T \frac{d \log (A_1 A_2)}{dx} + \frac{d(V_1 + V_2)}{dx} = 0.$$

Men kan dit ook uitdrukken door te zeggen dat overal in de keten

$$\log (A_1 A_2) + \frac{3}{2\alpha T}(V_1 + V_2) = \psi(T)$$

dezelfde waarde heeft, dat dus deze uitdrukking een van den aard der metalen onafhankelijke temperatuurfunctie is [1]). Neemt men eindelijk nog aan dat de toestand van een bepaald metaal bij een bepaalde temperatuur steeds dezelfde is, onverschillig met welk metaal het in aanraking is, dan moeten A_1 en A_2 in de laatste uitdrukking waarden hebben, die alleen van den aard der metalen afhankelijk zijn, dezelfde waarden waarmee men te doen zou hebben als de metalen elkaar niet aanraakten.

Tengevolge der onderstelling $E_1 = E_2$ gaat (56) over in

---

[1]) Verg. DRUDE, Annalen der Physik, 1 (1900), p. 591.

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\mathrm{E}_1 = -\mathrm{E}_2$$

en (57) in

$$\varphi_Q - \varphi_P = \frac{1}{e_1}(V_{1P} - V_{1Q}) + \frac{2}{3}\frac{\alpha T}{e_1} \log\left(\frac{A_{1P}}{A_{1Q}}\right) =$$
$$= \frac{1}{e_2}(V_{2P} - V_{2Q}) + \frac{2}{3}\frac{\alpha T}{e_2} \log\left(\frac{A_{2P}}{A_{2Q}}\right), \quad . \quad . \quad (59)$$

welke beide laatste waarden, juist ten gevolge van (58), gelijk zijn. Het blijkt nu dat het potentiaalverschil alleen van den toestand der metalen aan het uiteinde van de keten afhangt, en dat dus aan de wet der spanningsreeks voldaan is.

Trouwens ook wanneer wij deze laatste op den voorgrond gesteld hadden, zouden wij tot de boven gemaakte onderstellingen geleid zijn. Zal nl. de waarde (57) alleen van den toestand aan het begin en het einde van de keten afhangen, dan moeten de waarden van $\frac{\sigma_1}{\sigma}$ en $\frac{\sigma_2}{\sigma}$ in de tusschengelegen deelen, die op een ingewikkelde wijze van de vrije weglengte der electronen in die deelen afhangen, eruit verdwijnen. Dit kan nauwelijks op andere wijze verkregen worden dan door overal $\mathrm{E}_1 = \mathrm{E}_2$ te stellen. Men komt dan tot (59) en moet nu nog de onderstelling maken dat de toestanden in P en Q door den aard der metalen bepaald zijn.

§ 20. De theorie van een thermo-electrische keten zou, als men twee soorten van vrije electronen aanneemt, het eenvoudigst worden, zoo men mocht onderstellen dat ook in die deelen der keten, waar het metaal homogeen is, maar de temperatuur van punt tot punt verandert, de grootheden E_1 en E_2 gelijk zijn. Dit is echter zeer onwaarschijnlijk. Uit de vergelijkingen (53) zou dan nl. volgen, als men gemakshalve aanneemt dat V_1 en V_2 in een zelfde metaal onafhankelijk van de temperatuur zijn, zoodat $\frac{dV_1}{dx} = 0$ en $\frac{dV_2}{dx} = 0$ is,

$$\frac{2}{3}\frac{\alpha T}{e_1}\frac{d \log A_1}{dx} + \frac{4}{3}\frac{\alpha}{e_1}\frac{dT}{dx} = \frac{2}{3}\frac{\alpha T}{e_2}\frac{d \log A_2}{dx} + \frac{4}{3}\frac{\alpha}{e_2}\frac{dT}{dx},$$

of, daar $e_2 = -e_1$ is,

$$T\frac{d \log (A_1 A_2)}{dx} = -4\frac{dT}{dx}.$$

Hieruit zou volgen dat $A_1 A_2$ omgekeerd evenredig met de vierde macht der absolute temperatuur is, en dan zou, zooals men uit (13)

en (14) kan afleiden, $N_1 N_2$ omgekeerd evenredig met T moeten zijn, wat bezwaarlijk kan worden aangenomen.

Wij dienen dus wel E_1 en E_2 als verschillend van elkaar te beschouwen. Dit neemt niet weg dat men voor de in de keten werkende electromotorische kracht een vrij eenvoudige uitdrukking kan opstellen. Vervangt men nl. in (55) E door $-\frac{d\varphi}{dx}$, dan verkrijgt men in de onderstelling dat de keten ongesloten, en dus $i=0$ is, weer de formule (56), waaruit voor de gezochte electromotorische kracht volgt

$$F=\varphi_Q-\varphi_P=-\int_P^Q \frac{1}{\sigma}(\sigma_1 E_1+\sigma_2 E_2)\,dx \quad . \quad . \quad . \quad (60)$$

Is echter de keten gesloten (zoodat de punten P en Q samenvallen), dan vindt men door (55) met $\frac{dx}{\sigma\Sigma}$ te vermenigvuldigen, E door $-\frac{d\varphi}{dx}$ te vervangen en langs de geheele keten te integreeren, daarbij in aanmerking nemende dat i overal dezelfde waarde heeft,

$$i\int\frac{dx}{\sigma\Sigma}=F. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (61)$$

Deze formule drukt de wet van Ohm uit, daar de integraal in het eerste lid den weerstand van de keten voorstelt.

§ 21. Wij kunnen uit de vergelijking (60) nog een belangrijke gevolgtrekking afleiden, wanneer wij onderstellen, evenals in § 10 *c*, dat in een contactplaats de temperatuur overal even hoog is, en dat dus temperatuurverschillen alleen in de homogene deelen der keten voorkomen.

Uit het in § 19 gezegde volgt dat dan het deel der integraal (60) dat door een contactplaats wordt opgeleverd, kan worden voorgesteld als het verschil van twee grootheden die, behalve van de temperatuur, de eene alleen van den aard van het eerste en de andere alleen van den aard van het tweede metaal afhangen. Wat de bijdrage betreft, die van een homogeen deel van de keten, tusschen twee contactplaatsen, afkomstig is, merken wij op dat E_1 en E_2 in zulk een deel den vorm $f(T)\frac{dT}{dx}$ hebben, wanneer, zooals wij zullen aannemen, ook nu weder A_1 en A_2 door den aard van het metaal en de temperatuur bepaald zijn. Daar nu in een bepaald metaal

$\frac{\sigma_1}{\sigma}$ en $\frac{\sigma_2}{\sigma}$ door de temperatuur bepaald moeten zijn, neemt het deel van (60) dat bij een homogeen deel der keten behoort, den vorm

$$\int_{T'}^{T''} \chi(T)\, dT$$

aan, wanneer T' en T'' de temperaturen der contactplaatsen zijn. Het kan dus worden voorgesteld als het verschil der waarden die een zekere van den aard van het metaal en de temperatuur afhankelijke grootheid voor $T = T'$ en $T = T''$ aanneemt.

Deze overwegingen leiden tot het besluit dat de electromotorische kracht in een willekeurige keten door de temperaturen der contactplaatsen bepaald wordt, en dat, als er twee metalen I en II en twee contactplaatsen met de temperaturen T' en T'' zijn, de in § 10, c beschouwde electromotorische kracht $F_{I,II}$ kan worden voorgesteld door een uitdrukking van den vorm

$$F_{I,II} = \zeta_I(T') - \zeta_I(T'') - \zeta_{II}(T') + \zeta_{II}(T''),$$

waarin $\zeta_I(T)$ en $\zeta_{II}(T)$ zekere door den aard van het eerste en van het tweede metaal bepaalde temperatuurfunctiën zijn.

Uit deze vergelijking besluit men gemakkelijk tot de in de formule (47) uitgedrukte wet der thermo-electrische reeks. Men ziet dat het, om tot deze te geraken, voldoende is, de in (58) uitgedrukte onderstelling te aanvaarden en bovendien aan te nemen dat, ook in een thermo-electrische keten, de grootheden A_1 en A_2 in elk punt door den aard van het daar aanwezige metaal en de temperatuur bepaald worden.

Ter wille van de algemeenheid moge hier nog de wijziging worden vermeld, die de afgeleide formules ondergaan, wanneer men onderstelt dat er, behalve de electrische kracht die het gevolg is van potentiaalverschillen nog, in de richting van de keten, een uitwendige kracht op de electronen werkt, die evenredig is met hun lading en een van 0 verschillende lijnintegraal oplevert. Wij stellen die kracht door E_e voor, en noemen de lijnintegraal

$$\int E_e\, dx = F_e$$

de „uitwendige electromotorische kracht" die in de keten werkt. In de formules (54) moeten wij nu E door $E + E_e$ vervangen. Dientengevolge gaat (55) over in

$$i = \{\sigma(E + E_e) - \sigma_1 \mathrm{E}_1 - \sigma_2 \mathrm{E}_2\}.$$

Past men vervolgens hierop dezelfde bewerking toe als straks op

(55), dan vindt men in plaats van (61) de meer algemeene betrekking

$$i\int\frac{dx}{\sigma\Sigma}=F+F_e.$$

§ 22. Wij zouden nu de warmteverschijnselen die in de thermo-electrische keten plaats hebben, op een dergelijke wijze als in §§ 12 en 13 kunnen behandelen, maar ik zal dat wegens de moeilijkheden waarop men stuit achterwege laten. Ik merk alleen op dat men bij de beschouwing niet alleen van het PELTIER-effect en het THOMSON-effect, maar zelfs van de warmtegeleiding rekening zou moeten houden met de warmteontwikkeling die aan de „verbinding" der tegengestelde electronen tot „neutrale electriciteit" beantwoordt en met de warmteabsorptie, waarmede het ontstaan van nieuwe vrije electronen gepaard gaat.

Een eenigszins bevredigende uitwerking van het denkbeeld dat, als de temperatuur overal constant wordt gehouden, de toestand ook werkelijk stationair is, is mij niet gelukt, en een quasi-stationairen toestand met voortdurende opeenhooping van neutrale electriciteit op de eene en vermindering van den voorraad daarvan op de andere plaats zal men niet licht willen aannemen.

Alles samengenomen komt het mij voor dat de moeilijkheden aan twee soorten van vrije electronen verbonden, zoo groot zijn dat het de voorkeur verdient, zoolang de beschouwing van het HALL-effect en de daarmede verwante verschijnselen niet beslist tot deze voorstelling dwingt, slechts ééne soort aan te nemen. Men blijft dan ook in overeenstemming met de uit vele andere verschijnselen afgeleide gevolgtrekking dat de negatieve electronen een grootere bewegelijkheid dan de positieve hebben, en met de uitkomsten waartoe het onderzoek naar de massa der electronen geleid heeft. Men weet dat men, terwijl de massa der negatieve electronen gebleken is zeer veel kleiner dan die van een waterstofatoom te zijn, voor de positieve electronen een massa van dezelfde orde van grootte als die van de atomen der chemische elementen gevonden heeft. Het ligt daarom voor de hand aan te nemen dat in de metalen de positieve lading aan de atomen gebonden is en zich dus alleen over een kleinen afstand in de atomen of met de atomen kan verplaatsen, maar niet van het eene atoom op het andere kan overgaan.

Physiologie. — Voor de Werken der Akademie wordt aangeboden door den Heer WINKLER eene verhandeling van den Heer A. GORTER: „Eene physische theorie der herinnering".

De Voorzitter verzoekt de Heeren PLACE en ZWAARDEMAKER daaromtrent in de volgende vergadering advies te willen uitbrengen.

Voor de Bibliotheek worden aangeboden door den Heer WINKLER de dissertatie van den Heer K. H. BOUMAN: Experimenteele onderzoekingen over het cerebrale optische stelsel"; door den Heer HAGA de dissertatie van den Heer G. VAN DIJK: „De zilvervoltameter; door den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM de dissertatie van den Heer H. J. VAN WIJK: Onderzoekingen over het stelsel overchloorzuur en water"; door den Heer JULIUS: „Het ongelijkmatige stralingsveld".

Op voorstel van den Voorzitter wordt besloten de eerstvolgende vergadering te houden op Zaterdag 22 April a. s.

De Vergadering wordt gesloten.

(5 April 1905).

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 22 April 1905.

Voorzitter: de Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN.
Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

INHOUD.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1°. Bericht van de Heeren Mac Gillavry en Martin, dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

2°. Missive van Z. Exc. den Minister van Binnenlandsche Zaken, bericht gevende dat H. M. de Koningin de benoeming van de Heeren H. G. van de Sande Bakhuyzen en D. J. Korteweg tot Voorzitter en Onder-Voorzitter der Afdeeling heeft bekrachtigd.

3°. Circulaire van het U. S. Naval Observatory te Washington over een „Notice of a special series of midnight Telegraphic time signals to be sent out by the U. S. Naval Observatory on May 3. 1905."

De Voorzitter deelt mede, dat er pogingen in 't werk zullen worden gesteld om aan het verzoek om medewerking te voldoen, evenwel meent hij dat voor de Afdeeling als zoodanig geen aanleiding bestaat om deze zaak ter hand te nemen: hij stelt voor de circulaire voor kennisgeving aan te nemen. Aldus wordt besloten.

4°. Uitnoodiging van den Naturwissenschaftlichen Verein für Schleswig-Holstein te Kiel tot bijwoning van het feest ter herdenking van het 50-jarig bestaan der Vereeniging op 17/18 Juni a.s.

Zal met een schrijven van gelukwensch beantwoord worden.

5°. Circulaire van het Congrès international de Botanique, van 11–18 Juni 1905 te Weenen te houden, ter begeleiding van een drietal exemplaren van den Texte synoptique des documents destinés à servir de base aux débats du congrès.

Voor kennisgeving aangenomen.

6°. Circulaire van het 4th International ornithological Congress van 12—17 Juni a.s. te Londen te houden.

7°. Schrijven van den Heer H. van Meerten te Buitenzorg, waarin de wenschelijkheid wordt uitgesproken om het verband na te gaan tusschen de verschillende physische eigenschappen van het water en dit, proefondervindelijk bepaald, wetenschappelijk op te zoeken.

De Voorzitter verzoekt de Heeren Kamerlingh Onnes en Zeeman hieromtrent van advies te willen dienen.

Physiologie. — De Heer PLACE biedt een mededeeling aan van den Heer ERNST DE VRIES: „*Over het Ganglion Vomeronasale*".

(Mede aangeboden door den Heer ZWAARDEMAKER).

Een goed gefixeerd menschelijk embryo gaf aanleiding tot enkele opmerkingen over de structuur van eenige tot het rhinencephalon behoorende deelen. Het embryo was gefixeerd in 10 °/₀ oplossing van formaldehyd, en mat na de fixatie 55 m.M. over zijn grootste lengte. De ouderdom was niet bekend, maar de lengte, en het feit dat het corpus callosum nog niet was ontwikkeld, wijzen op een ouderdom van $2^1/_2$—3 maanden.

Na de fixatie werd de schedel dicht langs de basis cranii afgesneden, in paraffine ingesmolten, en in een volkomen serie frontale coupes, ter dikte van 10 μ gesneden. Hierbij kon een lichte afwijking der coupes van het frontale vlak niet vermeden worden, zoodat de rechter hemispheer het eerst werd getroffen. Het grootste gedeelte der coupes werd met haematoxyline en eosine gekleurd, enkele op een andere manier met haematoxyline alleen.

Hier volgt eene beschrijving van de rechter foetale hemispheer, die in de microscopische praeparaten als de linker helft gezien wordt. Alleen die deelen, die meer direct op het rhinencephalon betrekking hebben, worden besproken; tevens zijn hieraan toegevoegd 4 teekeningen van dwarscoupes, en twee halfschematische constructiefiguren, n.l. projecties van den lobus olfactorius op een sagittaal verloopend vlak, uit de opeenvolgende coupes geconstrueerd. Deze beide figuren vertoonen dus alleen die krommingen van den lobus olfactorius, welke in een sagittaal vlak verloopen, of een component in deze richting hebben; de lijnen genummerd I—IV geven de plaatsen aan der geteekende dwarscoupes.

In dit stadium van ontwikkeling is de lobus olfactorius een uitstulping van de hemispheerenbasis naar beneden, waarin zich een deel van den ventriculus lateralis voortzet. Aan de externe zijde van den lateralen wand van de hemispheer geeft een vlakke groeve, de fissura rhinica, de grens aan tusschen reuklob en hemispheer. Deze fissura rhinica (fig. I, II, III, F. rh.) loopt in fronto-occipitale richting.

De externe zijde van den medialen hemispheerenwand vertoont ook een groeve als grens tusschen lobus olfactorius en hemispheer, de breede fissura prima van HIS, die in het meest naar voren liggende deel ook in fronto-occipitale richting verloopt, naar achteren echter zich meer verticaal ombuigt (fig. I, II, F. pr.).

Door deze beide groeven begrensd, vertoont de lobus olfactorius een dubbele kromming: van lateraal naar mediaal, en in geringe mate van achteren naar voren. Het cornu anterius van den lateralen ventrikel stulpt zich in den lobus olfactorius uit, om vlak onder den top van den bulbus te eindigen. Ook hier ziet men dezelfde krommingen; de voorwaartsche kromming echter is in de linker hemispheer duidelijker uitgedrukt. Afgezien van deze krommingen heeft dit deel van den ventrikel een trechtervormige gedaante, met de punt aan den top van den bulbus olfactorius, en het wijdste gedeelte uitmondende in den lateralen ventrikel van de hemispheer.

De groeven aan de buitenzijde van den lobus olfactorius laten op de binnenvlakte niet de minste daarmede overeenkomende instulping zien. De ventriculaire zijde van den lateralen wand is verdikt door het corpus striatum, dat scherp begrensd begint 2 m.M. achter de frontale pool van de hemispheer. Het door His beschreven „Crus epirhinicum", dat van het striatum uit naar voren verloopende, dit laatste met het rhinencephalon moet verbinden, bestaat hier niet. Ook naar de ventrale zijde is het corpus striatum scherp begrensd, hier een lijst vormende, de crista ventralis corporis striati (fig. I, Cr. v. str.) die begeleid wordt door een diepe groeve, den sulcus ventralis striati (fig. I, S. v. str.). Deze groeve aan de interne zijde van den lobus olfactorius komt niet geheel overeen met de fissura rhinica der externe zijde. De ventrale striatumlijst loopt eerst in voor-achterwaartsche richting, en buigt vervolgens meer naar mediaal en ventraal om op den achterwand der trechtervormige uitstulping van den lateralen ventrikel in den lobus olfactorius. Op den medialen wand gekomen gaat deze lijst over in een analoge vorming van dezen wand, welke tot het rhinencephalon behoort.

De formatie der interne zijde van den medialen wand doet zich voor als een scherp begrensde verdikking waaraan echter niet beantwoordt eenige verandering der buitenoppervlakte. Zij begint, vrij scherp begrensd, op iets grooter afstand van de frontale pool van de hemispheer dan het corpus striatum. Dorsaal en ventraal is deze verdikking begrensd door zeer diepe groeven, de sulci rhinencephali dorsalis en ventralis (fig. I, II, S. rh. d. en S. rh. v.). De ventrale rand nu dezer verdikking aan den medialen hemispheerenwand, de crista rhinencephali ventralis, verloopt eerst in fronto-occipitale richting, om dan over te gaan in de reeds besproken crista ventralis striati (zie fig. II, cr. v., waar de lijst schuin is getroffen in haar verloop over den achterwand der trechtervormige holte van den lobus olfactorius).

Bezien wij deze lijst van boven, dan heeft zij eene hoefijzervormige

gedaante, met de opening naar voren gekeerd, terwijl de top naar achteren, en tevens iets naar ventraal komt te liggen. De verbinding tusschen corpus striatum en rhinencephalon, welke oorspronkelijk in de basis van den zijventrikel gelegen was, komt door het uitgroeien van het rhinencephalon, en de daarmee gepaard gaande uitstulping van den ventriculus lateralis, op den achterwand dezer uitstulping te liggen. De verbinding tusschen striatum en rhinencephalon is dus primair.

In deze phase van ontwikkeling wordt de bulbus olfactorius begrensd door een cirkelvormige groeve, de sulcus circularis bulbi (fig. I, II, V, S. c. b.), die, aan de voorzijde diep insnijdende, aan de beide zijvlakken wat minder diep wordt, en aan den achterkant van den bulbus slechts een vlakke groeve vormt. De top van den bulbus ligt ventraal, en iets naar mediaal, terwijl de vorm uit fig. V duidelijk is.

De zenuwen die tot de formatie van het rhinencephalon behooren, vormen twee groepen, van elkaar geheel gescheiden, welke zich op twee verschillende plaatsen met het cerebrum verbinden. De vezels van de eerste soort, de *Nn. olfactorii s. str.* treden aan den top van den bulbus olfactorius in het rhinencephalon. Zij zijn van de tweede, straks te bespreken soort gemakkelijk te onderscheiden doordat zij zeer weinig kernen bevatten, die tevens kleiner zijn, en doordat de grondsubstantie zich met eosine belangrijk zwakker kleurt dan de tweede soort. Deze zenuwen begeven zich naar het slijmvlies der regio olfactoria, waar zij in zeer fijne takjes eindigen. Nergens bestaat een verbinding dezer zenuwen met die der tweede soort.

De tweede soort van zenuwen verlaat de hersenen in vier stammen, in het mediale deel van den sulcus circularis bulbi, waar tevens de oppervlakkige laag van den wand van de hemispheer veel rijker is aan langwerpige kernen (A. vn. fig. I, II, III, IV, VI). Deze vier wortels hebben veel meer, en grooter kernen dan de Nn. olfactorii, terwijl eosine veel sterker wordt opgenomen.

Samen vereenigen zich deze vier wortels (fig. III, IV, VI, Rd. vn.) in het ganglion olfactorium (fig. III, IV, VI, G. vn.).

De hieruit komende zenuwvezels vormen vijf stammen (fig. VI, Nn. vn.) welke alle komen te liggen langs het mediane neustusschenschot. Doordat echter de schedel van het embryo hier langs de basis cranii was afgesneden, kon hun verloop niet verder worden nagegaan.

Een tweede menschelijk embryo echter van ongeveer denzelfden ouderdom, doch slecht geconserveerd, toonde in hoofdzaak dezelfde verhoudingen. Hier was het mogelijk den geheelen loop der uit het ganglion komende zenuwstammen te vervolgen in de submucosa van

het septum mediale nasi, waar zij alle convergeerend liepen naar het Organon vomeronasale (RUYSCH, JACOBSON), om daarin te eindigen. Deze *nervi vomeronasales* zijn niet alleen veel rijker aan kernen dan de nervi olfactorii, maar zij bevatten ook over bijna hun geheele verloop duidelijke ganglien-cellen.

Het ganglion olfactorium van HIS heeft dus met de echte reukzenuwen geen verbinding, maar is het *Ganglion vomeronasale*, sensorisch ganglion, behoorende bij het JACOBSON'sche orgaan (fig. VI). Bij het menschelijk embryo van twee en een halve maand ligt het, zooals de halfschematische figuur VI laat zien, in het niveau van den bulbus olfactorius en mediaal hiervan. Naar de peripherie gaan hiervan af de nervi vomeronasales, en centraalwaarts gaan de z.g. interne wortels van de reukzenuw (Rd. vn.) naar een breed, driehoekig veld aan de oppervlakte van de hemispheer, de *Area vomeronasalis* (A. vn.), waar zij de hersenen binnentreden.

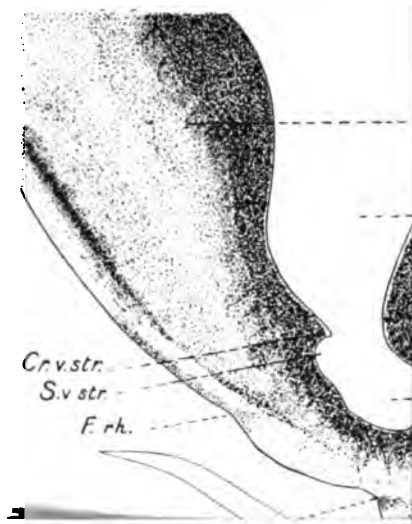
Onderzoekt men de verhoudingen bij Cavia cobaya, dan blijkt het JACOBSON'sche orgaan hier twee zenuwstammen te bezitten, die op geringen afstand, nog in de submucosa van den neus, ieder een aanzwelling vertoonen, waarin een groot aantal ganglicncellen liggen. Het hier dus parige ganglion vomeronasale heeft twee wortels, die zich echter spoedig vereenigen met de nervi olfactorii, waarmee zij nu samen door de Lamina cribrosa de schedelholte bereiken, waar zij zich sikkelvormig om den bulbus olfactorius uitbreiden, aan de mediale zijde tot in den sulcus circularis bulbi, lateraal iets minder ver.

Waarschijnlijk zullen alle vertebraten deze verhoudingen vertoonen, en ofschoon men aan het bestaan van een JACOBSON's orgaan bij anamnia kan twijfelen, is het toch zeer waarschijnlijk dat de zenuw beschreven door LOCY (Anat. Anzeiger, 1905 Heft 2 en 3) bij Selachiers, identisch is met de boven beschreven nervus vomeronasalis.

Het organon vomeronasale moet men dus beschouwen als een apart zintuig, met onbekende functie, maar in alle gevallen geheel onafhankelijk van de peripheere reukbanen, daarentegen wel tot het rhinencephalon behoorende.

Mijn dank breng ik hier aan Prof. J. W. LANGELAAN, onder wiens leiding de bovenstaande onderzoekingen zijn gedaan.

ERNST DE VRIES: „Over h



Physiologie. — De Heer PLACE biedt een mededeeling aan van den Heer J. W. VAN BISSELICK (uit het anatomisch kabinet te Leiden): *„Over de innervatie van het rompmyotoom".*

(Mede aangeboden door den Heer W. EINTHOVEN).

Dit onderzoek is een vervolg op de eerste mededeeling van Prof. LANGELAAN: „Over den vorm van het rompmyotoom" [1]) en is onder diens leiding gedaan in het anatomisch kabinet te Leiden.

Het doel van dit onderzoek was na te gaan of een enkele spinale zenuw een enkel myotoom innerveerde.

De methode, die gevolgd werd, bestond uit het prepareeren van een spinale zenuw, om te zien of de verschillende gebieden, waarheen de vezels van die spinale zenuw liepen, tot één en hetzelfde myotoom behoorden. Hiertoe werd een Acanthias of Mustelus overlangs doorgesneden en met $^1/_{10}$ $^0/_0$ osmiumzuur-oplossing behandeld. De zenuwen kleurden zich zwart en waren met het bloote oog of met een loupe gemakkelijk te volgen.

Het bleek toen dat alle zenuwen door het bindweefsel gingen, dat tusschen de myotomen ligt, zoodat het noodzakelijk was dit intermyotomale weefsel nauwkeurig te prepareeren.

Het myotoom zelf is bedekt door een zeer dunne laag fibreus weefsel, dat het perimysium voorstelt. Dit perimysium strekt zich uit tusschen de spiervezels van het myotoom en vormt zoo het endomysium. Dit omgeeft aan alle kanten de spiervezels en steunt op die wijze het spierweefsel. Waar het spierweefsel onderbroken is, loopt dit steunweefsel door en stelt ons zoodoende in staat te herkennen, welke deelen van het spierweefsel tot één myotoom behooren. De myotomen, die aldus bedekt worden door hun perimysium, zijn van elkaar gescheiden door een grover en dichter fibreus weefsel. Dit intermyotomale weefsel vormt lamellen, die slechts zeer los verbonden zijn met het perimysium, zoodat het mogelijk is, deze lamellen te isoleeren.

De lamellen gaan in het fibreuze weefsel van de huid over en ofschoon ze daarmede één samenhangend geheel vormen, is de plaats van overgang duidelijk aanwezig. Waar het myotoom een eenvoudigen vorm heeft, valt deze overgang samen met de grens van het myotoom; is het myotoom echter in een piek verlengd, dan kruist die insertielijn de piek.

Fig. I stelt het buitenoppervlak voor, uitgerold in een plat vlak.

---

[1]) Verslag K. Akad. v. W. Amsterdam, 28 Mei 1904.

De zwarte lijn geeft den overgang aan van het intermyotomale septum in de huid. Waar het myotoom zich tot een piek verlengd heeft is het septum uitgerekt, daar de overgangslijn gefixeerd is op de huid. Aangezien de geheele piek bedekt is door dit uitgerekte deel van het septum, ligt dit, voorzoover de piek tegen de huid aanligt, tegen het corium. Dit gedeelte is driehoekig van vorm en slechts zeer los door enkele vezels met het corium verbonden. Dit maakt het mogelijk deze driehoekige slippen van het corium los te prepareeren. De overgang van het intermyotomale weefsel op de overgangslijn is direct.

Evenals de myotomen over elkaar grijpen, doen dit ook de driehoekige slippen van het intermyotomale weefsel. Samenhangend met de richting waarin de piek zich uitstrekt, zien wij, dat slippen behoorend bij pieken, die gericht zijn naar het caudale einde van het lichaam, elkander zoodanig bedekken, dat een meer caudale slip boven een meer craniale ligt. Bij een naar den kop gerichte piek ligt juist de slip, die meer craniaal overgaat in de huid, het oppervlakkigst. Fig. II geeft het intermyotomale weefsel aan, voorzoover het tegen de huid aanligt.

Aan de mediale zijde gaat het intermyotomale septum over in het bindweefsel, dat het asskelet bedekt. Dit gaat dorsaalwaarts over in een lamel, die de rechter van de linker helft van de dorsale musculatuur scheidt. Ventraalwaarts gaat dit bindweefsel over in de fascia transversa, welke het cavum abdominale bekleedt.

Fig. III stelt de overgangslijn voor van het intermyotomale septum. Zooals men ziet zijn er twee plaatsen, waar het spierweefsel is onderbroken, omdat het myotoom van buiten naar binnen steeds dunner wordt. Waar dit gebeurt, liggen de lamellen tegen elkaar en vormen zoo twee doorloopende septa. De afstand, waarover het spierweefsel is onderbroken in de nabijheid van het sagittale vlak, bedraagt drie myotomen voor het eerste septum en twee voor het tweede. Er liggen dus vier respect. drie lamellen in die septa tegen elkaar. De gestippelde velden in fig. III behooren tot één myotoom, zooals blijkt, wanneer het myotoom geprepareerd wordt.

Elke spinale zenuw ontspringt uit het ruggemerg met twee wortels, die afzonderlijk het ruggemergskanaal verlaten door twee openingen (*AR* en *PR* fig. IV). Zoodra de wortels het ruggemergskanaal verlaten hebben, verdeelen zij zich ieder in twee takken, waarvan de één opstijgt (asc. f.) en de ander neerdaalt (desc. f. fig. VI). Beide opstijgende takken vereenigen zich en vormen een gemengde zenuw, den ramus posterior internus (int. br. fig. VI). De zijtakken hiervan gaan in het intermyotomale weefsel over bij $3\,D - 5\,D$ (fig. IV)

en verlaten het septum om in de huid over te gaan, op de in fig. V gelijkelijk aangeduide plaatsen. Voordat deze zijtakken de huid bereiken, geven ze weder zijtakjes af, die de uitgerekte deelen van het intermyotomale weefsel, welke tegen de huid aanliggen, innerveeren.

Voordat de opstijgende worteltakken zich vereenigd hebben, geven zij ieder een dun zijtakje af. Deze zijtakjes vereenigen zich tot een dunne gemengde zenuw, den eersten ramus posterior externus (ext. br. I. fig. VI). Zij treden bij 2 *D* fig. IV in het septum om op de overeenkomstige plaats (fig. V) in de huid over te gaan.

Beide neerdalende worteltakken geven voor hun vereeniging elk een dun zijtakje af, die samen een dunne gemengde zenuw vormen, den tweeden ramus posterior externus (ext. br. II fig. VI). Deze huidtak treedt in en verlaat het septum bij 1 *D* (fig. IV en V).

De tot nu toe beschreven zenuwen innerveeren het dorsale deel van het myotoom en het intermyotomale weefsel.

De neerdalende worteltakken vereenigen zich en vormen een gemengde zenuw, die zich weldra in twee deelen splitst. De eene tak innerveert het laterale deel van het myotoom en het intermyotomale weefsel, terwijl de andere de voortzetting is van den hoofdstam, die aan de mediale zijde dwars over de myotomen heenloopt en het ventrale deel van het myotoom en het intermyotomale weefsel innerveert. De tak voor het laterale deel van het myotoom splitst zich in twee deelen, een ramus lateralis externus en internus (ext. br. en int. br. fig. VI). De ramus externus verdeelt zich wederom in twee takjes, waarvan de een recurrent is en den top van het laterale deel van het myotoom innerveert. De ramus externus treedt in het septum bij *L* 1 . 2 (fig. IV) en verlaat het bij 1 *L* en 2 *L* (fig. V). De ramus internus treedt in bij 3 *L* — 6 *L* (fig. IV) en verlaat het septum bij 3 *L* — 6 *L* (fig. V).

De tak, die het ventrale deel van het myotoom en het intermyotomale septum innerveert, vertoont een dergelijk beeld als de tak voor het laterale deel. Deze tak verdeelt zich eveneens in twee takken, namelijk een ramus anterior externus en internus. De ramus anterior externus gaat bij *V* 1 . 2 . (fig. IV) in het septum en verdeelt zich in twee fijnere zijtakken, waarvan de een rechtstreeks de huid bereikt (2 *V*) en de andere eerst een eind terugloopt (reccurrent), om daarna in de huid over te gaan (1 V fig. V). De ramus anterior internus kan men tot de vena lateralis (*V* . *L* . fig. IV) vervolgen. Hij gaat dan in een ijlen plexus over. Op zijn weg naar de vena laterales geeft de ramus anterior internus verscheiden takken af, die de huid langs het intermyotomale septum bereiken (3 *V*—6 *V*

fig. IV en V). 5 V en 6 V vormen echter voordat ze in de huid overgaan een plexus, welke de meest ventrale deelen van het myotoom bedekt.

De wortels en hoofdtakken van de spinale zenuw hebben een submyotomaal verloop en ondergaan geen onmiddellijken invloed van den vorm van het myotoom. De zijtakken daarentegen, die alle langs het septum de huid bereiken, zijn daardoor gebonden aan den vorm van myotoom.

Het verloop van de eindtakjes in het corium werd nog niet volledig genoeg bestudeerd voor een mededeeling van de uitkomsten.

De boven gegeven beschrijving van de spinale zenuw heeft alleen betrekking op het gedeelte van den romp tusschen de borstvin en de eerste rugvin.

Conclusies:

1. Eén spinale zenuw innerveert één myotoom en het intermyotomale weefsel, waardoor de zijtakken verloopen.

2. De wortels en hoofdtakken liggen submyotomaal; de zijtakken doorboren nooit een myotoom, maar gaan altijd door het intermyotomale weefsel naar de huid. In het algemeen liggen ze tusschen het perimysium en het intermyotomale weefsel.

3. In overeenstemming met den vorm van het myotoom vertoont de spinale zenuw een verdeeling in een dorsale, laterale en ventrale tak.

4. Alle grootere zijtakken zijn gemengd en bevatten dus elementen zoowel van den voorsten als van den achtersten wortel.

Wiskunde. — De Heer CARDINAAL biedt een mededeeling aan van den Heer K. BES: „*De vergelijking van den negenden graad, voorstellende de meetkundige plaats der hoofdassen van een bundel kwadratische oppervlakken.*"

(Mede aangeboden door den Heer D. J. KORTEWEG).

1. In het verslag van de gewone vergadering der Wis- en Natuurkundige Afdeeling van 28 Januari 1905 komt eene mededeeling voor van Prof. CARDINAAL „Over de vergelijkingen, waardoor de meetkundige plaats der hoofdassen van een bundel kwadratische oppervlakken bepaald wordt".

2. Prof. CARDINAAL stelt drie niet homogene vergelijkingen van den tweeden graad op tusschen twee veranderlijke parameters λ en k,

gelijking van
gen uitkomst,
alfden graad
undigen weg
len negenden
heid toe aan
kan bevatten,
ar wensch te

opstel „Thé-
, n°. 7) geeft
te nemen en
k te bepalen.
(5), na deze
veranderlijke
jking (1) van

men deze de

$$+b_{13}A_3)\lambda\mu+$$

$$+b_{23}A_3)\lambda\mu+ \qquad (a)$$

$$+b_{33}A_3)\lambda\mu+$$

ctiën der loo-
n men nu de

$$
\begin{aligned}
Q_1 &= a_{11}B_1 + a_{12}B_2 + a_{13}B_3 + b_{11}A_1 + b_{12}A_2 + b_{13}A_3\,,\\
Q_2 &= a_{12}B_1 + a_{22}B_2 + a_{23}B_3 + b_{12}A_1 + b_{22}A_2 + b_{23}A_3\,,\\
Q_3 &= a_{13}B_1 + a_{23}B_2 + a_{33}B_3 + b_{13}A_1 + b_{23}A_2 + b_{33}A_3\,,\\
R_1 &= b_{11}B_1 + b_{12}B_2 + b_{13}B_3\,,\\
R_2 &= b_{12}B_1 + b_{22}B_2 + b_{23}B_3\,,\\
R_3 &= b_{13}B_1 + b_{23}B_2 + b_{33}B_3\,,
\end{aligned}
$$

waardoor de vergelijkingen (a) overgaan in de volgende:

$$\left.\begin{array}{l} P_1\mu^2 + Q_1\lambda\mu + R_1\lambda^2 + A_1\mu k + B_1\lambda k = 0\,, \\ P_2\mu^2 + Q_2\lambda\mu + R_2\lambda^2 + A_2\mu k + B_2\lambda k = 0\,, \\ P_3\mu^2 + Q_3\lambda\mu + R_3\lambda^2 + A_3\mu k + B_3\lambda k = 0\,, \end{array}\right\} \quad . \; . \; . \; (b).$$

4. Welke voorwaarde moet nu tusschen de coëfficienten dezer vergelijkingen bestaan, zullen zij een gemeenschappelijk wortelstelsel toelaten? Het antwoord op deze vraag luidt, dat daarvoor geen voorwaarde vereischt wordt. Aan deze vergelijkingen wordt namelijk voldaan, onafhankelijk van de waarden der coëfficienten, door het wortelstelsel:

$$\lambda = 0\,,\quad \mu = 0\,,\quad k = \text{willekeurig}.$$

Hiermede in overeenstemming is het resultaat, dat men verkrijgt door toepassing der methode aangegeven in § 118 mijner verhandeling „Théorie générale de l'élimination." Volgens deze methode zou men voor den resultant moeten vinden het quotient van twee determinanten achtereenvolgens van den 15^{den} en van den 3^{den} graad. In het onderhavige geval, waarin men heeft

$$a_6 = 0\,,\quad b_6 = 0 \text{ en } c_6 = 0\,,$$

verkrijgt men, hoe men de determinanten ook kieze, steeds tot quotient eene grootheid, die identiek nul is.

De bovenvermelde vergelijking (8) kan dus ook niet anders zijn dan eene identiteit.

5. Nadat dit resultaat is vastgesteld, is het niet moeilijk meer de vraag te beantwoorden, hoe men de vergelijking der verlangde meetkundige plaats kan verkrijgen. Daartoe moet men de voorwaarde uitdrukken, dat aan de vergelijkingen (*b*) voldaan wordt door nog een tweede stelsel wortels.

De hiervoor vereischte voorwaarde is, dat alle determinanten gelijk aan nul zijn bevat in den assemblant (85), voorkomende in § 118 der reeds vermelde verhandeling. Toegepast op de vergelijkingen (*b*), geeft dit slechts één vergelijking, n.l.:

$$\begin{vmatrix} P_1 & & & P_2 & & & P_3 & & \\ Q_1 & P_1 & & Q_2 & P_2 & & Q_3 & P_3 & \\ R_1 & & P_1 & R_2 & & P_2 & R_3 & & P_3 \\ A_1 & Q_1 & & A_2 & Q_2 & & A_3 & Q_3 & \\ B_1 & R_1 & Q_1 & B_2 & R_2 & Q_2 & B_3 & R_3 & Q_3 \\ & & R_1 & & & R_2 & & & R_3 \\ & A_1 & & & A_2 & & & A_3 & \\ & B_1 & A_1 & & B_2 & A_2 & & B_3 & A_3 \\ & & B_1 & & & B_2 & & & B_3 \end{vmatrix} = 0\,,$$

zijnde de vergelijking der verlangde meetkundige plaats. Zij is van den negenden graad, in overeenstemming met de meetkundige onderzoekingen van Prof. CARDINAAL.

Dierkunde. — De Heer VOSMAER biedt, mede namens Prof. Dr. H. P. WIJSMAN, een mededeeling aan: „*Over den bouw van sommige kiezelspicula bij Sponzen.* I. De styli van *Tethya lyncurium.*

Nadat SCHWEIGGER (1819) had aangetoond, dat de spicula van Sponzen in sommige gevallen *niet* uit koolzure kalk bestaan, vond GRANT (1826) dat zij kiezel bevatten en BOWERBANK (1841 *a*) wees er ten slotte op, dat er buitendien nog organische stof aanwezig is. Hij steunde daarbij op de waarneming, dat bij verhitting een deel verkoolde. KÖLLIKER (1864) merkte intusschen op, dat de bruine of zwarte kleur die bij verhitting optreedt, stellig niet alléén mag worden toegeschreven aan verkoolde organische stof; bij opvallend licht schijnen de verhitte spicula wit, en de donkere plaatsen bij doorvallend licht wezen dus op de aanwezigheid van „lucht". THOULET (1884) vond dan ook geen organische stof en komt tot de slotsom: „les spicules sont donc constitués par de la silice pure", die hij met opaal vergelijkt. Ook SOLLAS (1885) vindt de kiezelstof op opaal gelijkend. Sedert dien tijd is men het er over eens geworden, dat de spicula van kiezelsponzen bestaan uit een soort opaal, en dat op een of andere wijze toch organische stof aanwezig is. Hiermede houdt echter de eensgezindheid op. De chemische analysen toch, die zijn verricht, wijzen aanmerkelijke verschillen aan omtrent de hoeveelheid water verbonden aan de kiezel in den vorm van een gel. Pogingen om de stof door een formule aan te duiden zijn dan ook als mislukt te beschouwen; de formules wisselen van 2 $(SiO_2) + H_2O$ tot 5 $(SiO_2) + H_2O$. F. E. SCHULZE (1904) trekt hieruit het besluit: „dass, entweder die Siphone keinen bestimmten konstanten Wassergehalt haben, oder dass die organischen Zwischenlamellen .... einen je nach der vorgängigen stärkeren oder geringeren Austrocknung wechselnden Gehalt an Wasser haben".

Zeker is wel dit, dat zelfs in het gunstigste geval de hoeveelheid organische stof zóó gering is dat zij chemisch niet met zekerheid kon worden aangetoond. Behandeling der spicula met fluoorwaterstofzuur heeft intusschen voldoende zekerheid gegeven, dat die organische stof toch aanwezig is. In welken vorm en waar die in de spicula wordt aangetroffen, daarover heerscht evenzeer verschil van meening. Wij zullen zien, dat dit voor verschillende spicula zeer verschillend is.

Behalve de kiezel, die zich als een soort opaal gedraagt, en waarvoor wij den naam *spicopaal* voorstellen, en de organische stof, welke F. E. SCHULZE, met uitbreiding van den oorspronkelijk door HAECKEL

gebezigden term, *spiculine* genoemd heeft, zijn in sommige kiezelspicula nog sporen gevonden van Na, K, Cl, Fe, Mg, en Ca. De hoeveelheid van deze stoffen is echter zóó gering, dat zij voor onze beschouwingen mogen worden verwaarloosd.

Wat nu den bouw der kiezelspicula aangaat, zoo had reeds GRAY (1835) gevonden, dat de naalden van *Hyalonema* een lamellaire struktuur bezitten, die vooral duidelijk wordt na verhitting. Deze lamellen liggen concentrisch om een kanaal, het centraalkanaal, welke holte, zooals KÖLLIKER (1864) het eerst aantoonde, door een organische streng wordt opgevuld, den centraaldraad. CLAUS (1868) vond toen, dat de kiezelmassa, die onmiddellijk aansluit aan den centraaldraad, geen lamellairen bouw vertoont; hij noemde dien homogenen cylinder den ascylinder. Volgens MAX SCHULTZE (1860) zouden nu de longitudinale streepen, die men vooral na verhitting der naalden waarneemt, hieraan te danken zijn, dat lagen van kiezel met dunne organische lagen afwisselen; de eerste zijn volgens S. isotroop, de tweede anisotroop. De buitenste laag vond men in den regel van organischen aard.

In al deze gevallen hadden de onderzoekers slechts een bepaalde naaldsoort op het oog; het lag voor de hand, dat deze onderzoekingen bij voorkeur verricht zijn aan groote naalden. GRAY, CLAUS en MAX SCHULTZE onderzochten de groote naalden van Hexactinellida als *Hyalonema* en *Euplectella*. De vraag was in hoeverre een dergelijke bouw en samenstelling ook voor andere kiezelspicula golden.

Reeds KÖLLIKER (l.c.) had er op gewezen, dat hij niet in alle gevallen den centraaldraad had kunnen aantoonen.

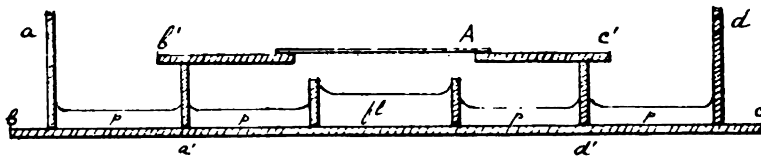
Evenmin is het gelukt vast te stellen, dat lagen spicopaal en spiculine altijd met elkander afwisselen, zelfs niet dáar, waar duidelijke longitudinale streepen zijn waar te nemen. Verwarring heerscht er met betrekking tot de aanwezigheid van een z.g.n. spiculumscheede. Eenigszins nauwkeurige bepalingen der brekings-indices voor verschillende kiezelspicula ontbreken.

Het was dus wenschelijk een poging te wagen hieromtrent meer zekerheid te verkrijgen. Sinds F. E. SCHULZE (1904) de enorme naalden van *Monorhaphis* nader onderzocht, scheen men hierin een leiddraad te hebben om na te gaan, in hoeverre spicula van andere groepen al of niet overeenkomen in bouw, chemische en physische eigenschappen met die van genoemde Hexactinellida.

Wij zijn nu begonnen de groote bundelnaalden van *Tethya lyncurium* te onderzoeken. Eerst nadat wij hieromtrent eenige zekere gegevens hadden, hebben wij de uitkomsten vergeleken met hetgeen wij bij andere vormen vonden.

In de eerste plaats hebben wij een antwoord gezocht op de vraag: komen er in de lange naalden van *Tethya* behalve de centraaldraad nog andere organische elementen voor, hetzij in den vorm van een scheede, hetzij als lamellen tusschen de spicopaal-lagen, hetzij beide.

De meest voor de hand liggende methode om de organische stof op te sporen, is natuurlijk het oplossen van het spicopaal door fluoorwaterstofzuur. Vroegere onderzoekers, die dit middel hebben toegepast, hebben verzuimd nauwkeurig te vermelden hoe zij hun proeven inrichtten. Wanneer men, zooals SOLLAS (1888 p. XLIX) deed, de geïsoleerde spicula in een druppel water legt en een druppel fluoorwaterstofzuur toevoegt, dan ziet men in den regel het spicopaal spoedig oplossen en alleen den centraaldraad overblijven. Voegt men een te kleinen druppel fluoorwaterstofzuur toe, dan staakt de werking in den regel. Aangezien men de randen van het dekglas met balsem (SOLLAS) of iets dergelijks bestrijkt, ten einde te voorkomen dat de voor het mikroskoop uiterst gevaarlijke dampen vrij komen, kan de vloeistof waarin de spicula eenmaal liggen, niet zuurder worden gemaakt. Buitendien kan men op die wijze geen afdoende voorzorgen nemen om den invloed van het glas beslist uit te sluiten. De vraag was dus in de eerste plaats een toestel te bedenken waardoor men zonder gevaar voor de lenzen, naar willekeur de hoeveelheid fluoorwaterstof kon vermeerderen of verminderen. Aanvankelijk hebben wij daarvoor kastjes van eboniet vervaardigd voorzien van gezaponeerde venstertjes. Het fluoorwaterstofzuur trachtten wij in gasvormigen toestand door het toestelletje te voeren. Deze methode, theoretisch goed, bleek in de praktijk bezwaren te hebben, die zóo groot waren, dat wij ons op andere wijze trachtten te helpen. Wij meenen hierin ten slotte volkomen geslaagd te zijn en wel op vrij eenvoudige wijze. De bijgevoegde afbeelding spreekt grooten-



deels voor zich zelf. Uit een plaat doorzichtig celluloïd van 1 mm dikte is een bakje *abcd* vervaardigd[1]). De bodem is 6 $\times$ 10 cm.;

[1]) De zuiver afgesneden en *gereinigde* celluloïd-plaatjes worden met aceton gemakkelijk aan elkaar geplakt. Terwijl men de aan elkaar te bevestigen deelen tegen elkaar drukt, laat men met een dun penseel een *kleine* druppel aceton toevloeien. De celluloïd-deelen kleven terstond aan elkaar. De naden worden voor alle zekerheid nog met zapon overgoten. Celluloïd is te verkrijgen bij de D. Celluloïd-Fabrik te Leipzig.

de hoogte 1.5 cm. Midden op den bodem van het bakje is een opstaande celluloïd-rand hoog 5 mm. geplakt. Een tweede celluloïdbakje $a'b'c'd'$ meet 4.5 × 6 cm. (bodem) en is hoog 8 mm. In het midden van den bodem van dit bakje is een opening gesneden van 2 × 2.5 cm. Deze opening wordt van onderen gedekt door een dunner celluloïd-plaatje (hoogstens 0.5 mm.) metende 2.5 × 3.5 cm. Dit dunne plaatje A wordt door middel van zachte paraffine lucht- en waterdicht bevestigd tegen $b'c'$. Nu brengt men de te onderzoeken spicula op den bodem van het bakje $a'b'c'd'$, bijv. in een druppel water. Ten einde dezen druppel vlak uit te breiden drukt men er een uiterst dun, droog vliesje celluloïd tegen [1]). Daarna giet men in de buitenruimte van het eerste bakje paraffinum liquidum (p), in de binnenruimte fluoorwaterstofzuur (fl.) (uit den handel, op 3 of 4 water). Alsnu draait men het bakje $a'b'c'd'$ om, en plaatst het in $abcd$. Daar de ondervinding had geleerd, dat het fluoorwaterstofzuur gasvormig op den duur door dunne laagjes celluloïd heen dringt, kon men verwachten dat het uiterst dunne celluloïd-vliesje geen beletsel zou zijn voor de dampen en dat deze dus de spicula wel zouden oplossen. Het heeft zelfs een voordeel, want de werking gaat daardoor nog geleidelijker en langzamer, zonder dat men genoodzaakt is zijn toevlucht te nemen tot zwakkere oplossingen.

Op deze wijze nu hebben wij een toestelletje verkregen, dat aan de eischen voldeed van: afwezigheid van glas, langzame inwerking en volkomen veiligheid (door de afsluiting met paraff. liq.) voor de lenzen, terwijl men de inwerking langer of korter kan doen duren al naar gelang men verkiest. Toen het ons gebleken was, dat het er voor onze onderzoekingen weinig toe deed of men de spicula (uit alcohol-preparaten) isoleerde door middel van kunstmatig maagsap (dagen bij 35° C.) of wel door eenvoudig koken met zoutzuur, hebben wij aan de laatste methode als eenvoudiger de voorkeur gegeven. Zulke in zoutzuur een paar minuten gekookte spicula werden herhaaldelijk met water gespoeld, al of niet gecentrifugeerd en bij kamertemperatuur gedroogd; wij bedoelen in het vervolg op deze wijze geïsoleerde spicula, indien niet het tegendeel uitdrukkelijk vermeld is. Brengt men nu eenige dezer spicula in een droppel water, gedekt door een celluloïdvliesje, dan kan men die onder het mikroskoop bestudeeren, nagaan of zij een normaal voorkomen hebben, of zij gaaf zijn enz. enz. Ook, en daarvoor is *Tethya* een geschikt object, welke z.g.n. open, welke gesloten zijn. Na deze voorstudie van het preparaat, stellen

[1]) Vliesjes celluloïd verkrijgt men eenvoudig door zapon in gewenschte dikte uit te gieten op een glazen plaat, op de wijze zooals men collodium platen vervaardigt.

wij het bloot aan de inwerking van fluoorwaterstofzuur, op boven beschreven wijze. De tijd, welke verloopt vóór een begin van inwerking is waar te nemen, hangt natuurlijk af van de concentratie van het zuur, de dikte der waterlaag en de dikte van het celluloïd-vliesje. In den regel zagen wij na 30 à 50 minuten ontwijfelbare inwerking. Het is wenschelijk de aandacht allereerst te vestigen op breukvlakten, aangezien de werking hier het eerst onmiskenbaar wordt.

Bütschli (1901) wees er op, dat de oplossing van de kiezel op meer dan éénе wijze geschieden kan. Wij kunnen dit voor de staafnaalden van *Tethya* bevestigen. Let men op hetgeen er gebeurt aan het gebroken einde van een naald dan ziet men dat het z.g.n. centraalkanaal, d.w.z. de kiezel rondom den centraaldraad, trechtervormig wordt uitgehold. De tophoek van den kegel is van den aanvang af scherp, en wordt steeds scherper. Dit wordt terstond waargenomen bij het begin van de werking. Bütschli zegt (l. c. p. 258—259) hiervoor het volgende: „Män könnte wegen dieser so häufigen Bildung einer trichterförmigen Auflösungshöhle an den Enden auf die Vermuthung kommen, dass die Angreifbarkeit und Löslichkeit der Schichten von aussen nach innen, gegen den Achsenfaden successive zunehme. Eine solche Annahme scheint jedoch zur Erklärung der Erscheinung nicht nöthig, vielmehr dürfte sie sich schon daraus hinreichend erläutern, dass die Flusssäure allmählich in den geöffneten Achsenkanal eindringt und gleichzeitig auch in dem Masse stärker wirkt, als der Achsenkanal durch Auflösung erweitert wird, indem dann eine grössere Menge der Säure zur Verfügung steht." Wij meenen, dat het verschijnsel er wel degelijk op wijst, dat de binnenste spicopaal-lagen gemakkelijker oplossen. Immers, men ziet de scherp-kegelvormige uitholling reeds aanmerkelijk voortgeschreden, voor een spoor van inwerking aan de rest van de breukvlakte te zien is. De randen blijven geruimen tijd scherp. En overeenkomstige beelden verkrijgt men bij inwerking van kokende kaliloog. Nadat een dergelijke uitholling reeds vrij ver is voortgeschreden, begint het spiculum ook van buiten af op te lossen. Er ontstaat dan ten slotte een dunwandige kiezelkoker waarin de centraaldraad vrij ligt, totdat alle spicopaal is verdwenen.

Beschouwt men de inwerking van het fluoorwaterstofzuur aan volkomen gave naalden, dan ziet men weder eenig verschil naarmate de naald spits toeloopt of wel meer afgerond is. Stompe styli, een overgang vormende tot strongyli, bieden eenigen tijd aan de inwerking van het zuur weerstand; is echter eenmaal een oplossing van buiten af begonnen, dan gaat het proces regelmatig door; het spiculum

wordt steeds dunner. Bij puntig toeloopende styli wordt, naar het schijnt, de punt het eerst aangetast, en komt van buiten af de centraaldraad te voorschijn. In sommige gevallen wordt dan toch bovendien een uitholling langs den centraaldraad waargenomen. In andere gevallen heeft dit niet plaats, en men verkrijgt dan zeer eigenaardige beelden: het spiculum zelf wordt steeds dunner en van den centraaldraad wordt een steeds langer stuk zichtbaar, zoodat het geheel op een koetsierszweep gelijkt, te meer omdat de dunne draad meestal gekromd of gegolfd is als een koord, terwijl de rest recht blijft.

Reeds Bütschli wees er op, dat somtijds „durch lokale stärkere Auflösung der Kieselsubstanz dellenartige Vertiefungen der Nadeloberfläche" tot stand komen. „Indem diese Vertiefungen schliesslich zu Löchern werden, die bis zum Achsenkanal reichen, wird dieser der Flusssäure zugänglich und nun beginnt von diesen Löchern des Kanals aus . . . . die innere Auflösung der Kieselsubstanz unter Entwicklung zweier trichterförmiger Höhlen . . . ." Ook dit verschijnsel kunnen wij bevestigen; o. i. wijst het er evenzeer op, dat het spicopaal rondom den centraaldraad gemakkelijker oplost dan de periphere lagen, — het verschijnsel is bezwaarlijk anders te verklaren. Spicula, die op de boven beschreven wijze blootgesteld worden aan de inwerking van fluoorwaterstofzuur, leeren, dat na oplossing van het spicopaal niet alleen een organische centraaldraad overblijft, maar ook een uiterst dun vliesje, dat de buitenste laag spicopaal bedekte. Dit vliesje, dat dus de ware spiculum-scheede vertegenwoordigt, is buitengewoon teêr, zoodat het zeer spoedig scheurt en schrompelt. De aanwezigheid is toch o. i. buiten twijfel; om het als buitenste laagje te kunnen waarnemen, moet echter met groote voorzichtigheid wôrden gewerkt. In sommige preparaten vonden wij het in de meeste gevallen. Dat het niet altijd te zien is, kan voor een deel worden toegeschreven aan de zoutzuurbehandeling om de spicula te isoleeren, voor een deel ook misschien hieraan dat het reeds bij het leven van de spons is te gronde gegaan. Ook de centraaldraad is niet altijd aan te toonen of althans niet als gaaf draadje door de geheele lengte van het spiculum. Bij voorzichtige oplossing kan men waarnemen dat, terwijl de kiezelcylinder steeds dunner in diameter wordt, een fijn lijntje te zien is op de plaats van den oorspronkelijken buitenomtrek van het spiculum. Onderzoekt men de spicula in water, dan vertoonen zich de randen natuurlijk als vrij breede zwarte streepen, aangezien de brekings-index van het spicopaal aanmerkelijk hooger is dan die van het water. Bij de trapsgewijze oplossing komen de breede zwarte randen nader tot elkaar en duidelijk neemt men het fijne buitenrandje waar — de optische doorsnede

van de spiculum-scheede. Onderzoekt men, terwijl de fluoorwaterstof inwerkt, in zure fuchsine, dan ziet men den centraaldraad zich donker rood kleuren naarmate deze vrij komt, terwijl de scheede flauw rood getint wordt.

Van de aanwezigheid van organische lamellen, zgn. spiculine-lamellen, zooals die zoo duidelijk en gemakkelijk is aan te toonen in de groote naalden van Hexactinellida, is bij *Tethya* niets te zien. Wel vonden wij enkele malen iets wat er op geleek, maar in die gevallen konden de beelden steeds verklaard worden door plooien van de scheede. Wij meenen daarom, dat spiculine-lamellen bij *Tethya* niet voorkomen, en kunnen het dus niet eens zijn met MINCHIN (1900) wanneer hij voor alle kiezelnaalden zegt (l. c. p. 40): „the mineral matter is deposited round it (i. e. de centraaldraad) in concentric lamellae of colloid silica, alternating with lamellae of organic nature".

Met betrekking tot de bovengemelde spiculum-scheede heerscht in de literatuur eenige verwarring. Wat F. E. SCHULZE in zijn laatste onderzoekingen (1904) „Spicula-scheide" noemt, is niet homoloog met wat wij hier als scheede hebben aangeduid. Dat wij den term scheede toch gebruiken, berust op overwegingen van historischen aard, waaruit blijkt, naar het ons voorkomt, dat het woord oorspronkelijk gebruikt is voor vormingen tot het spiculum zelf behoorende, homoloog met het product, dat ook aan kalkspicula wordt aangetroffen, waar het trouwens het eerst is aangetoond. In dezen zin wordt het woord scheede ook door MINCHIN gebruikt, die het nieuwste en beste algemeen boek over Porifera schreef.

Als de ontdekker van de spiculum-scheede mogen wij KÖLLIKER (1864) beschouwen. Wij gelooven, dat het aan geen redelijken twijfel onderhevig is, wat KÖLLIKER er mede bedoelde, al moeten wij toegeven, dat de opvatting, die hij van het product had, niet altijd even duidelijk blijkt, en er van den aanvang af dus reeds eenige begripsverwarring heeft geheerscht.

KÖLLIKER zegt (l. c. p. 64—65), sprekende van „*Nardoa spongiosa*": „Ausserdem finden sich dann noch nach der Auflösung der Spicula durch Essigsäure, zahlreiche Lücken, welche diese Bildungen enthalten, die allen von einer scharfen Linie begrenst sind, wie bei *Dunstervilia*. Bei *Nardoa* glaube ich mich davon überzeugt zu haben, dass diese scharfe Linie der optische Ausdruck einer selbständigen Scheide der Spicula ist . . ." Wat KÖLLIKER bedoelt met „selbständig", wordt eenigszins duidelijk door de verklaring, welke hij laat volgen, dat in alle kanalen punten van spicula uitsteken, waarvan na inwerking van azijnzuur, „an der Stelle des in die Flimmercanäle hineinragenden Strahles der genannten Spicula zarte Scheiden leer zurück (bleiben)".

Deze scheeden zijn, volgens KÖLLIKER, misschien een „Rest von Bildungszellen". Nu voegt hij er echter nog bij: „freie Spicula zeigen, der Einwirkung der Essigsäure ausgesetzt, keine solche Scheide..." Wat hier met „freie" spicula wordt bedoeld is niet duidelijk. Het kan nauwelijks iets anders beteekenen als geïsoleerde spicula. Gebeurt dit mechanisch, dan is de scheede even duidelijk te zien als bij spicula in situ. Heeft men chemisch geïsoleerd, dan bewijst de afwezigheid van een scheede na zuur-inwerking natuurlijk niets.

Het is gemakkelijk genoeg de proef van KÖLLIKER te herhalen, vooral bij dunwandige vormen zooals bijv. *Leucosolenia*. Spreidt men een stukje van een wijde, opengespalkte buis van *L. variabilis* in water onder het mikroskoop uit en laat men voorzichtig wat azijnzuur toevloeien, dan ziet men de koolzure kalk langzaam oplossen en weldra komen de scheeden met hun scherpe randen, zooals KÖLLIKER beschrijft, te voorschijn. Die scherpe randen zijn vooral duidelijk op plaatsen, waar de spicula geheel in het parenchym liggen; aan de uitstekende stralen ziet men de kegelvormige spiculine-mantel als een homogeen, uiterst dun vliesje achterblijven. Nog duidelijker misschien wordt het verschijnsel, indien men de spons op het objectglas kleurt bijv. met karmaluin (GRÜBLER). De veelal zwak zuur reageerende karmaluin lost de kalk op en kleurt de scheede purper; donker purper zijn de „scherpe randen" (optische doorsnede), terwijl de uitstekende naalden of stralen zwak purperkleurig zijn. Onderzoekt men dergelijke preparaten in glycerine of canadabalsem, dan zijn plaatsen waar de kalk is opgelost of waar die nog aanwezig is, nauwelijks te onderscheiden. Het polarisatie-mikroskoop geeft intusschen onmiddellijk absolute zekerheid. Er is dus inderdaad een speciaal laagje organische stof, welke strak om het spiculum sluit, die met het spiculum min of meer zuiver kan geïsoleerd worden, daarvan echter niet anders te scheiden is, dan door oplossing van de kalk. Het is wel buiten twijfel, dat dit het laagje is, waaraan KÖLLIKER den naam van „Scheide" gaf. Zoo heeft ook MINCHIN het opgevat.

De vraag is nu in hoeverre bij kiezelnaalden zulke organische hulsels voorkomen, vergelijkbaar met de scheeden der kalknaalden. Wij gelooven, dat die inderdaad aanwezig zijn; dat het organische vliesje boven beschreven van *Tethya*-spicula het gezochte homologon is. Reeds vroeger heeft men dergelijke producten gezien. Zoo schrijft NOLL (1888 p. 16-17): „Noch ist für die Spicula von *Desmacidon Bosei* eines Ueberzugs von organischer Substanz Erwähnung zu thun, ... Hauptsächtich nach Behandlung der Präparate mit einer Höllensteinlösung . . . . weniger deutlich mit Acidum pyrophos-

phoricum, manchmal auch mit Picrocarmin wurde derselbe sichtbar. Stifte, die isoliert, ohne Ueberzug von verkittendem Spongin, über die Hälfte frei aus dem Schwammgewebe hervorstanden oder auch solche, die ganz frei lagen, waren besonders nach der Silberfärbung gleichmässig mit einem lichtbraunen Ueberzuge versehen, der trotz seiner geringen Dicke doppelte Konturen erkennen liess und die Stifte gleichmässig überdeckte . . . . Die Spicula von *Desmacidon Bosei* besitzen also einen homogenen hautartigen Ueberzug von organischer Substanz, der verschiedene Farbstoffe aufnimmt. Wir wollen ihn als Spicula-Oberhaut bezeichnen . . . ." Terwijl NOLL meent dat dit vliesje iets anders is als wat KÖLLIKER bij kalkspicula vond, gelooven wij integendeel dat het aequivalente vormingen zijn. Evenals KÖLLIKER er op doelt dat zijn „Scheide" misschien een „Rest von Bildungszellen" is, schrijft NOLL dat zijn „Oberhaut" is „der Rest der die Nadeln bildenden Zellen". SOLLAS eindelijk beschreef in het zelfde jaar (1888) zulk eene scheede, die zichtbaar werd na behandeling met fluoorwaterstofzuur. Beschrijving en afbeelding (l. c. p. XLIX, Pl. XLIII, fig. 18) ontleend aan spicula van *Dorypleres dendyi* laten aan duidelijkheid niets te wenschen over. "Although at first sight the acid appears to remove all the substance of the spicule except the axial rod, careful observation will show that this is not the case, for a delicate film of organic matter also remains behind; it has the form of a hollow sheath, corresponding in form and position with the outermost boundary of the original spicule; between it and the axial rod the whole of the spicule is completely removed. The spicule thus consists of a central organic axis, surrounded by concentric layers of opal, the outermost of which is invested in a spicule sheath of organic matter or rather of organic matter in intimate association (chemical union?) with silica". Onze bevindingen omtrent het voorkomen van een dergelijke scheede bij andere kiezelspicula hopen wij in een volgende mededeeling te beschrijven, daar wij ons thans tot de styli van *Tethya* wenschen te beperken.

Indien nu deze opvatting juist is, dan mogen andere hulsels die men eventueel om de naalden vindt niet den naam van scheede dragen.

F. E. SCHULZE heeft in zijn laatste werk met zijn bekende zorgvuldigheid hulsels beschreven van de enorme naalden van *Monoraphis*. Tot ons leedwezen kunnen wij er om bovengemelde redenen niet mede instemmen dat hulsel „Scheide" te noemen. Aangezien SCHULZE aantoonde, dat dit hulsel zoowel dient als omkleeding van ieder spiculum als ook om naast elkaar liggende spicula te verbinden, en dit ook voor andere spicula schijnt te gelden, stellen wij

voor het *periapt*[1]) te noemen. SOLLAS (1880 p. 401 [2]) beschreef een dergelijk hulsel om spicula van *Isops phlegraei*. BÜTSCHLI vindt het bij *Tethya lyncurium*, welke waarneming wij kunnen bevestigen. Het wordt gevormd door bindweefsel met duidelijke fibrillen en cellen; het heeft dus met het spiculum als zoodanig niets te maken en blijft daarom hier verder buiten bespreking. Mutatis mutandis is de verhouding van periapt tot spiculum-scheede als die van perimysium tot sarcolemma.

Wij hebben boven reeds gezien, dat bij het oplossen van het spicopaal voor alles de centraaldraad duidelijk te voorschijn treedt. De aanwezigheid van een dergelijke organische streng wordt bij zgn. makroskleren door niemand meer betwijfeld. Ofschoon wij er evenmin aan twijfelen, dat die draad normaliter aanwezig is, zoo valt het niet tegen te spreken, dat hij in sommige gevallen geheel of gedeeltelijk afwezig kan zijn. Wij houden dit intusschen voor pathologische afwijkingen.

Wat den vorm van den draad betreft, zoo schrijft BÜTSCHLI (1901 p. 253): „eigenthümlich ist das Querschnittsbild des Fadens, das.... stets deutlich dreieckig erscheint, gleichgültig ob der äussere Umriss des Nadelquerschnitts selbst etwas dreiseitig oder ganz kreisrund ist. Vielfach ist jedoch auf den Nadelquerschnitten zu erkennen, dass der Querschnitt des Achsenfadens sechseckig erscheint, indem die Ecken des dreiseitigen Umrisses regelmässig abgestumpft sind". De centraaldraad zou dus in die gevallen — o.a. ook bij *Tethya* — niet een cylindervormige, maar een driekantige staaf zijn. Terwijl reeds vroeger BOWERBANK (1864) bij „*Geodia*" blijkbaar iets dergelijks had gezien, kwam F. E. SCHULZE (1904) tot het besluit, dat de doorsnede der centraaldraden van Hexactinellida cirkelvormig is. Wegens deze tegenspraak hebben wij den centraaldraad van *Tethya* ook in dit opzicht aan nauwkeurig heronderzoek onderworpen. De beoordeeling van den vorm van den centraaldraad op doorsnede geschiedde vooreerst aan fijngewreven spicula. In dit poeder, in een agaten mortiertje bereid, bevinden zich steeds een aantal stukjes van ongeveer cylindrischen vorm, zij het ook met onregelmatige breukvlakte. Onderzoekt men deze in glycerine (brekings-index 1.4508; cf. infra) dan kan men, daar het spicopaal hierin nagenoeg onzichtbaar wordt, zeer scherp beoordeelen door hooger of lager instellen, of men de cylindrische stukjes spicula voor zich ziet, nauwkeurig volgens de lengte-as bekeken, dan wel, in eenigszins schuinen stand. Let men

---

1) περιάπτω, ombinden.

2) Niet in 1890; dit is klaarblijkelijk een drukfout bij SCHULZE (1904 p. 204); ook niet p. 440—441, maar p. 400—401.

alleen op de stukjes waarvan men ontwijfelbaar den centraaldraad op dwarse optische doorsnede te zien krijgt dan blijkt (olie-immersie LEITZ) de vorm van den centraaldraad driehoekig met afgesneden hoeken, soms zelfs vrij scherp. In de tweede plaats onderzochten wij geïsoleerde centraaldraden. Door het dekglas eenigszins te schuiven breken een aantal kleine stukjes vrij wel recht af. Tevens ziet men dat door de beweging van de vloeistof deze stukjes kantelen, en een aantal krijgt men op deze wijze van alle kanten te zien. Bij sterke vergrooting (ZEISS, homog. imm.) vonden wij ook dan ontwijfelbaar driehoekige doorsneden. Hoe vreemd het ook moge schijnen, dat de centraaldraden driehoekig zijn, wij kunnen niet anders dan de waarneming van BÜTSCHLI voor *Tethya* bevestigen. Varicositeiten en scherpe insnoeringen zagen wij bij *Tethya* zelden. Normaliter zijn de geïsoleerde centraaldraden volkomen glad; de diameter is grootendeels overal gelijk, behalve aan de uiteinden. Deze zijn, bij gave draden, òf afgerond òf spits toeloopend, overeenkomstig de bekende vormen der spitse of stompe styli. Afwijkingen van dezen regel schijnen ons pathologisch. Niet minder zonderling als de vorm op doorsnede bleek te zijn, is de consistentie der centraaldraden, waaraan dan ook wel de oorzaak is toe te schrijven van de oneenigheid, die men bij verschillende auteurs vindt. Bijzondere verschijnselen, die men aan de draden waarneemt, geven daartoe zeker aanleiding. Immers, terwijl men aan den eenen kant ziet, hoe bij ontkiezeling de vrijkomende centraaldraden in de vloeistof buigen, krommen, zelfs slingeren, zoodat bij eenigszins groote hoeveelheden zij zich als ineengestrengelde kluwen zijde voordoen, namen wij aan den anderen kant zeer vaak waar, dat zij onmiddellijk breken wanneer men tracht er een met een naald of pincet te isoleeren. Reeds boven zagen wij hoe zij meestal vrijwel recht afbreken. Tot op zekere hoogte heeft dus BÜTSCHLI gelijk wanneer hij de centraaldraden „spröde" noemt; maar het is geenszins de broosheid bijv. van een glazen draad. De stof laat zich het best vergelijken met agar-agar. Ook daar vindt men een zekere weekheid en buigzaamheid, gepaard met de eigenschap om plotseling te scheuren of te breken. Dergelijke verschijnselen neemt men ook aan gels waar op een bepaald punt van dehydratie. Homogeen is de centraaldraad der styli van *Tethya* — als geheel genomen — geenszins. In de eerste plaats is, vooral aan met jodium gekleurde draden duidelijk een dubbele omtrek waar te nemen. Men kan zich daarvan overtuigen zoowel aan geïsoleerde, maar overigens gave draden, als op doorsneden. De bovenvermelde driehoekige figuren vertoonen (homogene immersie) binnen- en buitenrand duidelijk driehoekig. Deze wand van den centraaldraad is be-

trekkelijk dik — ongeveer een vierde of een vijfde van den totalen diameter. De centraaldraad is dus als een gevulde buis te beschouwen; terwijl de wand homogeen schijnt te zijn, is de inhoud soms korrelig, oogenschijnlijk van een ietwat weekere consistentie als de wand. Wij leiden dit af uit de beelden, die men verkrijgt bij sterk gebogen of geknikte draden. De vormen, die men ziet, doen denken aan de gedaanten, die een gebogen resp. geknikte caoutchouc buis aanneemt, welke met een geheel of half vloeibare massa is gevuld. Dergelijke beelden verkrijgt men nooit bij een solieden, buigzamen cylinder.

Een eigenaardig verschijnsel neemt men nog waar bij de ontkiezeling van gebroken naalden. Zooals wij boven zagen, wordt de naald aan de breukvlakte trechtervormig uitgehold. Let men daarbij op de gevallen, dat de draad op gelijke hoogte als het spicopaal is afgebroken, dan neemt men waar, dat onder den invloed van het fluoorwaterstofzuur de draad iets krimpt. Nu schijnen echter wand en inhoud van den draad niet in gelijke mate te krimpen; het gevolg is, dat een deel van den inhoud buiten den wand uitpuilt. Misschien heeft ook Bütschli dit verschijnsel waargenomen. Zijn figuur 24 op Pl. XXI gelijkt sterk op de door ons verkregen beelden; Bütschli geeft evenwel een andere verklaring van dit beeld: hij houdt het voor „manschettenartig" ingesnoerd.

Volgens Bütschli bestaat de centraaldraad uit een eiwitachtige stof. Evenals F. E. Schulze kunnen wij ons in het algemeen met deze uitspraak vereenigen. In Millon's reagens gekookt vertoonen de draden in fijngewreven spicula een duidelijk lichtgeele kleuring, zoowel in de stukjes, die overlangs als die op doorsnede gezien worden. In het bijzonder is de kleuring goed te onderscheiden bij stukjes waar een deel van den centraaldraad uitgeraakt is, en waarbij dus de holte gedeeltelijk ongekleurd is, gedeeltelijk den geelen centraaldraad vertoont. Aan geïsoleerde centraaldraden, zoowel als aan draden die door partiëele ontkiezeling vrij gekomen waren, doch nog met het onopgeloste spicopaal samenhingen, konden wij verder constateeren, dat zij zich door jodium geel kleuren. Door salpeterzuur van 25 °/₀ zwellen zij eenigszins op, en kleuren zich daarbij licht geel, welke kleur door daaropvolgende inwerking van ammoniak in een iets donkerder gele overgaat. Bij verwarming in salpeterzuur lost de draad op; evenzoo door kaliloog (30 °/₀). Uit deze reacties mag wel worden afgeleid, dat de centraaldraad, al bestaat hij wellicht niet geheel daaruit, tenminste eiwitachtige stoffen bevat.

Een dubbele breking konden wij op geenerlei wijze in den centraaldraad aantoonen.

Wat de styli van *Tethya lyncurium* betreft, zijn wij dus tot de

slotsom gekomen dat zij bestaan uit een organischen centraaldraad en een organische scheede, tusschen welke beide elementen nu het spicopaal is afgescheiden. Organische lamellen hebben wij *niet* kunnen aantoonen. Toch vindt men onder bepaalde omstandigheden duidelijke longitudinale, resp. concentrische streepen; hiervan moet een verklaring worden gegeven.

Ter voorkoming van misverstand en verwarring willen wij reeds dadelijk de aandacht er op vestigen, dat men twee zaken scherp uit elkaar moet houden n.l. de verschillende *lagen* van spicopaal en hare *grensvlakken*.

Wij hopen aan te toonen, dat de bekende streepen niets anders zijn dan de optische doorsneden dezer grensvlakken, en dat deze onafhankelijk zijn van de al of niet gelijkheid der lagen. Het voorkomen van dergelijke grensvlakken, d.w.z. van plaatsen tusschen twee opvolgende spicopaal-lagen kan men gemakkelijk makroskopisch aantoonen bij lagen kunstmatige kiezelgels. Giet men op een laag kiezelgel terstond na de stolling opnieuw een laag nog niet gestold kiezelzuur en herhaalt men dit eenige malen, dan blijkt dat de aldus verkregen lagen kiezelgel aanvankelijk niet samenhangen. Eerst bij het indrogen wordt de massa één geheel; echter blijft dan steeds op doorsnede de ligging der grensvlakken zichtbaar. Er kan dus in een kiezelgel een lamellaire struktuur bestaan, waarbij de lagen door zichtbare grensvlakken van elkaar gescheiden worden, zonder dat in deze grensvlakken zich een andere stof, bijv. een organische lamel, behoeft te bevinden. Wij komen hierop later terug.

De middelen, die ons ten dienste staan om achter den bouw van de spicula te komen zijn niet eenvoudig. Behalve het langzaam oplossen van het spicopaal door fluoorwaterstofzuur en daarbij waarnemen wat er geschiedt, is sedert Gray (1835) het verhitten toegepast, waardoor de lamellaire bouw duidelijker zichtbaar wordt. IJima (1901) heeft gewezen op het nuttig effect van verschillende media. Wij zullen zien, dat sommige spicula, bestudeerd bijv. in canadabalsem of wel in glycerine dusdanig verschillende beelden geven, dat men aanvankelijk meent met geheel verschillende soorten van spicula te doen te hebben. Het kwam ons daarom voor, dat men wel eens beginnen mocht met een wat nauwkeuriger bepaling van den brekings-index van het spicopaal voor verschillende spicula. Het eenige wat wij daaromtrent in de literatuur vonden is de mededeeling van Sollas (1885), die in het algemeen voor spicula $n = 1{,}449$ opgeeft.

Voor de bepaling van den brekings-index der spicula hebben wij gebruik gemaakt van de sedert Sollas ook in de mineralogie alge-

meen bekende methode n.l. te onderzoeken in welke vloeistof zij onder het mikroskoop onzichtbaar worden. Als criterium, dat aangeeft of de brekings-index van het spiculum veel of weinig verschilt van dien van het medium, en in welken zin het verschil ligt, is het optreden van gekleurde randen haast nog scherper dan het al of niet verdwijnen. Ten einde de werking te ontgaan van vloeistoffen, die van invloed konden zijn op een mogelijk watergehalte der spicula, maar ook dien invloed te kunnen aantoonen, hebben wij eenerzijds gebruik gemaakt van met water niet mengbare vloeistoffen, anderzijds van een waterhoudend medium. De brekingsindices werden bepaald met den refractometer van ABBE, die voor gevallen als deze, waar een aantal cijfers in korten tijd moeten vastgesteld worden onder het mikroskopisch werk door, niet alleen door zijn handigheid den voorkeur verdient boven het weliswaar nog nauwkeuriger toestel van PULFRICH, maar vooral ook daardoor, dat de bepalingen in het daglicht geschieden.

Als vloeistoffen, die met water niet mengbaar zijn, gebruikten wij de reeks paraffinum liquidum ($n = 1.4759$), petroleum ($n = 1.4568$), benzine ($n = 1.3994$) en petroleum-aether ($n = 1.3780$),

Het gelukte door mengsels van petroleum en benzine den brekingsindex der naalden te bepalen op 1.4508—1.4510. Om een indruk te geven van de mate van zekerheid der bepaling zij vermeld, dat een duidelijk verschil is waar te nemen tusschen de spicula gezien in een mengsel van 20 c.c. petroleum met 3 c.c. benzine ($n = 1.4500$) en in een mengsel van 20 c.c. petroleum met 2.5 c.c. benzine ($n = 1.4510$).

Als waterige vloeistof gebruikten wij verdunde glycerine en vonden ook hierin de meest volledige verdwijning bij 1.4508. Bovendien hebben wij gebruik gemaakt van de volgende media: lucht, methylalcohol, water, acet. kalic., kreosoot, bergamotolie, venet. terpentijn, cederolie, citroenolie, ol. thymi, ol. pini silv., pepermuntolie, nagelolie (al of niet met alc. absol. vermengd), canadabalsem, en monobroomnaphtaline. Voor het gebruik bleken echter de eerst genoemde de voorkeur te verdienen.

In glycerine van $n = 1.4508$ nu is bij sommige spicula van het spicopaal inderdaad niets meer te zien, en blijft alleen de centraaldraad als een licht blauwachtige streng zichtbaar. Voor alle styli geldt, dat de centraaldraad sterker lichtbrekend is, dan het spicopaal. Bij nauwkeurige beschouwing (ZEISS. Apochr. obj. 8, oc. 4) neemt men aan de meeste spicula nog een scherp helder lijntje waar als buitengrens en een stelsel van flauwe longitudinale lijnen tusschen buitenkant en centraalkanaal. Bij zwakkere vergrooting is de lamellaire struktuur niet te zien, de buitengrens daarentegen als een uiterst fijn lijntje.

Hoogstwaarschijnlijk is dat fijne lijntje, dat bij sterker vergrooting dubbelen omtrek vertoont, de (organische) spiculumscheede. Zeer duidelijk blijkt hierbij ook hoe de centraaldraad plaatselijk kan zijn verdwenen — door welke oorzaak daargelaten: daar ter plaatse toch houdt de helder blauwe lijn (de centraaldraad) plotseling op. Is de glycerine in het kanaal ingedrongen dan ziet men alleen het even aangeduide spicopaal; is er lucht ingedrongen dan is dit natuurlijk terstond aan de veel zwakkere lichtbreking te zien. De beelden, die men verkrijgt van styli, geïsoleerd door koken met zoutzuur, door zoutzuur met kaliumchloraat, door digestie met maagsap of door koken met zwavelzuur en kaliumbichromaat komen in hoofdzaak met elkander overeen.

Dit wordt nu echter geheel anders indien men de spicula gedurende eenige dagen droogt boven fosforpentoxyd. Wij hebben naalden, eensdeels gedroogd gedurende drie dagen boven fosforpentoxyd bij kamertemperatuur, anderdeels boven fosforpentoxyd in de toluolstoof van VICTOR MEIJER bij 104°, op dezelfde wijze onderzocht. Tusschen de breking der verwarmde en der onverwarmde spicula is geen verschil te bespeuren. De bepaling van den brekings-index is iets minder scherp dan die der op gewone wijze gedroogde spicula omdat de lamellaire struktuur door het droogen duidelijker is geworden en daardoor het voor het oog verdwijnen iets minder juist is te constateeren. Toch gelukte het ons in petroleum-benzine den brekingsindex te bepalen op $n = 1.4052$—1.4055; ook met glycerine en water wordt hetzelfde verkregen. Laat men nu de gedroogde spicula in glycerine van $n = 1.4055$, onder afsluiting met vaseline, liggen dan ziet men van buiten naar binnen toe gelijdelijk de breking toenemen, en na een dag vertoonen zich de naalden weder sterk lichtbrekend. Zooveel mogelijk van de glycerine uitwendig bevrijd en overgebracht in glycerine van $n = 1.4508$ blijken zij hierin te verdwijnen en dus weder op hun vorig (normaal) watergehalte teruggekomen te zijn. Hetzelfde geschiedt met boven P_2O_5 gedroogde spicula, die daarna aan de lucht zijn blootgesteld geweest. Anderzijds hebben wij een proef genomen om te zien in hoeverre er verschil bestaat tusschen de mikroskopische beelden, die men van op gewone wijze gedroogde spicula verkrijgt en die, welke waargenomen worden indien de spicula na isolatie en uitwasschen niet anders werden gedroogd dan door wegzuigen van het water door filtreerpapier en vervolgens terstond in de glycerine ($n = 1.4508$) werden bekeken. Wij vonden inderdaad wel eenig verschil; een verschil grooter dan dat het eenvoudig kon worden toegeschreven aan sporen van nog buiten aanhechtend water. Het schijnt dus, dat bij het lang droogen

aan de lucht bij kamertemperatuur het spicopaal reeds iets van het water verliest.

Derhalve blijkt, dat het spicopaal bestaat uit waterhoudend kiezelzuur dat boven P_2O_5 water kan afstaan, daarbij in brekings-index vermindert en uit een waterige vloeistof of vochtige lucht weder de oorspronkelijke hoeveelheid water kan opnemen. Het spicopaal gedraagt zich dus ten opzichte van het absorptie-vermogen tegenover water geheel als een kiezelgel, zooals dit door de bekende uitvoerige onderzoekingen van VAN BEMMELEN is vastgesteld geworden.

(Wordt vervolgd).

Wiskunde. — De Heer JAN DE VRIES biedt een mededeeling aan: *„Over lineaire stelsels van algebraische vlakke krommen."*

§ 1. De raakpunten der raaklijnen uit een punt O naar de krommen c^n van een bundel liggen op een kromme t^{2n-1} welke ik de *tangentiaalkromme* van O zal noemen. Zij is een bijzonder geval van een door CREMONA [1]) aangewezen kromme. Door EMIL WEYR [2]), GUCCIA [3]) en W. BOUWMAN [4]) is zij toegepast bij het bewijzen van eigenschappen van bundels en netten.

Is een lineair stelsel $(c^n)_k$ van ∞^k krommen c^n gegeven, dan kan men de m.pl. beschouwen van de punten P_{k+1}, waar een kromme van dat stelsel een $(k+1)$-puntige aanraking heeft met een rechte, die door het vaste punt O gaat.

Om den graad $\varphi(k)$ der m. pl. (P^{k+1}) te bepalen, beschouw ik de krommen van $(c^n)_k$, die in de punten P van een rechte l een k-puntige aanraking hebben met de overeenkomstige rechte OP. Elke straal OP snijdt de door P aangewezen kromme nog in $(n-k)$ punten Q. Daar elk snijpunt van l met de m. pl. der punten Q blijkbaar een punt P_{k+1} zal wezen, is de m. pl. (Q) een kromme van den graad $\varphi(k)$.

De krommen van $(c^n)_k$ welke door O gaan, vormen een stelsel $(c^n)_{k-1}$. De graad van de m. pl. der punten P_k, waar een c^n van dit laatste stelsel een k-puntige aanraking met OP heeft, wordt blijkbaar door $\varphi(k-1)$ aangewezen. Op l liggen dus $\varphi(k-1)$ punten P, waarvoor een der overeenkomstige punten Q met O samenvalt;

---

1) CREMONA—CURTZE, Einleitung in eine geometrische Theorie der ebenen Curven (1865) bl. 119.

2) Sitzungsberichte der Akademie in Wien, LXI, 82.

3) Rendiconti del Circolo matematico di Palermo (1895), IX, 1.

4) Nieuw Archief voor Wiskunde (1900), IV, 258.

m. a. w. de m. pl. (Q) gaat $\varphi(k-1)$ maal door O, is derhalve van den graad $\varphi(k-1)+(n-k)$.

Ter bepaling van $\varphi(k)$ heeft men dus de terugloopende betrekking

$$\varphi(k)=\varphi(k-1)+(n-k).$$

Uit haar leidt men af, dat

$$\varphi(k)=\varphi(1)+\tfrac{1}{2}(k-1)(2n-k-2)$$

is. Hier stelt $\varphi(1)$ den graad der tangentiaalkromme voor, dus $(2n-1)$. Derhalve vindt men

$$\varphi(k)=\tfrac{1}{2}(k+1)(2n-k).$$

De meetkundige plaats der punten, waar een kromme c^n, behoorende tot een k-voudig oneindig lineair stelsel, een $(k+1)$-puntige aanraking heeft met een rechte die door een vast punt O gaat, is een kromme van den graad $\tfrac{1}{2}(k+1)(2n-k)$, waarop O een $\tfrac{1}{2}k(k+1)$-voudig punt is.

Immers op een rechte r door O bepaalt $(c^n)_k$ een involutie van den graad n en den rang k. Het aantal $(k+1)$-voudige elementen dezer involutie bedraagt $(k+1)(n-k)$; dat is tevens het aantal punten P_{k+1}, welke op r liggen. Bijgevolg is O een $\tfrac{1}{2}k(k+1)$-voudig punt op (P_{k+1}).

§ 2. Elke straal r door een vast punt O wordt door $2(n-1)$ krommen c^n van een bundel (c^n) aangeraakt; de raakpunten T zijn de dubbelpunten der involutie, welke (c^n) op r insnijdt. De door deze punten T aangewezen krommen c^n snijden r nog in $2(n-1)(n-2)$ punten S. Als r om O wentelt, zullen de punten S een kromme doorloopen, welke ik de *satellietkromme* van O zal noemen.

Deze kromme gaat $(n+1)(n-2)$ maal door O; immers als r samenvalt met een der raaklijnen uit O aan de c^n die door O gaat, dan ligt een der punten S in O. *De kromme (S) is dus van den graad* $(n+1)(n-2)+2(n-1)(n-2)=(n-2)(3n-1)$.

Is B een basispunt van (c^n), dan liggen op OB, buiten O en B, slechts $2(n-2)$ punten T (de dubbelpunten eener I^{n-1}). Dus raakt OB in B de tangentiaalkromme van O aan, terwijl zij $(n-2)$-voudige raaklijn van (S) is.

De $2(n-2)$ krommen c^n, welke OB aanraken, werpen ieder een punt S in B. Elk basispunt is dus een $2(n-2)$-voudig punt der satellietkromme.

De gemeenschappelijke punten van de tangentiaalkromme t^{2n-1} en de satellietkromme $s^{(3n-1)(n-2)}$ vormen vier groepen.

Ten eerste zijn er $(n+1)(n-2)$ in O vereenigd.

Ten tweede liggen er $2(n-2)$ in elk basispunt B.

Ten derde raken de beide krommen elkaar in elk buigpunt dat zijn raaklijn door O zendt.

Ten vierde snijden zij elkander in de raakpunten van elke dubbelraaklijn, die door O gaat.

Nu omhullen de buigraaklijnen van een bundel een kromme der klasse $3n(n-2)$.[1]

Derhalve bedraagt het aantal der raakpunten van dubbelraaklijnen door O

$$(n-2)(3n-1)(2n-1)-(n-2)(n+1)-2(n-2)n^2-6n(n-2)=$$
$$=4n(n-2)(n-3).$$

De dubbelraaklijnen der tot een bundel behoorende krommen c^n omhullen een kromme van de klasse $2n(n-2)(n-3)$.

§ 3. In navolging van EMIL WEYR[2]) beschouwen wij de kromme c^{n+1} welke voortgebracht wordt door den bundel (c^n) met den daaraan projectief toegevoegden bundel der raaklijnen in een basispunt B. Daar elke c^n haar raaklijn nog in $(n-2)$ punten snijdt, is B een drievoudig punt der c^{n+1}. Hieruit volgt gemakkelijk dat door B $(n+4)(n-3)$ raaklijnen aan c^{n+1} kunnen getrokken worden. Even zoovele dubbelraaklijnen van den bundel (c^n) hebben een hunner raakpunten in B.

Wij beschouwen nu de satellietkromme van B. Op elken straal r door B liggen $2(n-2)$ raakpunten T, dus $2(n-2)(n-3)$ punten S. Valt r samen met een der zooeven genoemde dubbelraaklijnen, dan ligt een der punten S in B. Dus is B een $(n+4)(n-3)$-voudig punt op (S) en blijkt de graad van (S) gelijk te zijn aan $(n+4)(n-3)+2(n-2)(n-3)=3n(n-3)$.

De tangentiaalkromme van B heeft in B een *drievoudig* punt; immers een straal door B draagt slechts $(2n-4)$ punten T, terwijl de kromme t van den graad $(2n-1)$ is.

Van de gemeenschappelijke punten van t^{2n-1} en $s^{3n(n-3)}$ liggen er $3(n+4)(n-3)$ in B, $2(n-3)$ in elk der overige (n^2-1) basispunten en twee in elk der buigpunten, die hun raaklijn door B zenden.

Het aantal dier buigraaklijnen is $3n(n-2)-9$, daar elke der drie buigraaklijnen, welke hun buigpunt in B hebben, driemaal in rekening moet gebracht worden. Dit blijkt uit de beschouwing van een (c^3), waar een basispunt slechts op buigraaklijnen kan liggen, waarvoor het zelf buigpunt is. Nu bedraagt dit aantal *drie*, terwijl de klasse der omhullende der buigraaklijnen *negen* is.

---

[1]) Immers dit is het aantal der raaklijnen van t^{2n-1}, welke, afgezien van de n^2 raaklijnen OB, door O kunnen getrokken worden.

[2]) Sitzungsberichte der Akad. in Wien, LXI, 82.

Voor het aantal der niet in B gelegen raakpunten van dubbelraaklijnen uit B vindt men dus

$$3n(n-3)(2n-1)-3(n+4)(n-3)-2(n-3)(n^2-1)-6(n-3)(n+1)=$$
$$=4(n-3)(n-4)(n+1).$$

Derhalve ligt B op $2(n-4)(n-3)(n+1)$ dubbelraaklijnen. Dit aantal is $2(n-3)(n+4)$ minder dan het aantal dubbelraaklijnen uit een willekeurig punt. De $(n-3)(n+4)$ dubbelraaklijnen, die een van haar raakpunten in B hebben, moeten dus tweemaal in rekening gebracht worden.

De omhullende der dubbelraaklijnen heeft in elk basispunt een $(n+4)(n-3)$*-voudig punt.*

§ 4. De meetkundige plaats van de raakpunten D der dubbelraaklijnen van (c^n) gaat blijkbaar $(n+4)(n-3)$ maal door elk basispunt (§ 3). Daar een willekeurige c^n op hare dubbelraaklijnen $n(n-2)(n^2-9)$ raakpunten D heeft, snijden c^n en de kromme (D) elkaar in $n^2(n+4)(n-3)+n(n-2)(n^2-9)$ punten. Bijgevolg is de m.pl. der raakpunten D een kromme van den graad $(n-3)(2n^2+5n-6)$. [1])

Wij zullen nu de m.pl. beschouwen van de punten W waarin een c^n door haar dubbelraaklijnen gesneden wordt.

Daar elk basispunt B op $2(n-4)(n-3)(n+1)$ dubbelraaklijnen ligt (§ 3), gaat de kromme (W) met evenveel takken door B. Zij heeft dus met een willekeurige c^n $2n^2(n-4)(n-3)(n+1)+$ $+\frac{1}{2}n(n-2)(n^2-9)(n-4)$ punten gemeen. Hieruit volgt dat de kromme (W) van den graad $\frac{1}{2}(n-4)(n-3)(5n^2+5n-6)$ is.

De krommen (D) en (W) hebben buiten de basispunten een aantal punten gemeen gelijk aan

$$\tfrac{1}{2}(n-4)(n-3)^2(5n^2+5n-6)(2n^2+5n-6)-$$
$$-2n^2(n-4)(n-3)^2(n+1)(n+4).$$

Hieruit volgt:

In een bundel (c^n) *hebben*

$$\tfrac{1}{2}(n-4)(n-3)^2(10n^4+35n^3-21n^2-80n+20)$$

krommen een buigpunt waarvan de raaklijn de kromme nog in een ander punt aanraakt.

§ 5. De meetkundige plaats der buigpunten I van (c^n) heeft een drievoudig punt in elk basispunt en een dubbelpunt in elk der $3(n-1)^2$ dubbelpunten van den bundel. Hieruit vindt men terstond,

[1]) Zie P. H. Schoute, Wiskundige opgaven, II, 307.

dat de kromme (I) van den graad $6(n-1)$ en van de klasse $6(n-2)(4n-3)$ is [1]).

Bepalen wij thans den graad der m. pl. van de punten V, welke een c^n op haar buigraaklijnen insnijdt.

Daar een basispunt B op $3(n-3)(n+1)$ buigraaklijnen ligt, gaat de kromme (V) met evenveel takken door B. Met een willekeurige c^n heeft ze derhalve $3n^2(n-3)(n+1)+3n(n-2)(n-3)$ punten gemeen.

Bijgevolg is (V) een kromme van den graad $3(n-3)(n^2+2n-2)$.

De krommen (I) en (V) hebben nu, buiten de basispunten om, een aantal pnnten gemeen, dat voorgesteld wordt door

$$18(n-1)(n-3)(n^2+2n-2)-9n^2(n-3)(n+1).$$

Deze punten kunnen slechts afkomstig zijn van het samenvallen van buigpunten met een der punten, welke zij met de betrokken c^n nog gemeen hebben, dus van *raaklijnen met vierpuntige aanraking*. Daar zulk een *undulatiepunt* twee buigpunten vervangt, dus raakpunt van (I) en (V) is, volgt hieruit:

In een bundel (c^n) *hebben* $\frac{9}{2}(n-3)(n^3+n^2-8n+4)$ *krommen een undulatiepunt.*

§ 6. Laat een drievoudig oneindig lineair stelsel van krommen c^n gegeven zijn.

De c^n welke een rechte l in het punt P osculeert, snijdt den door het willekeurig gekozen punt O getrokken straal OP nog in $(n-1)$ punten Q.

De krommen van $(c^n)_3$ welke door O gaan, vormen een net $(c^n)_2$, dat l in de groepen van een involutie I_2^n snijdt. Daar deze $3(n-2)$ drievoudige elementen bezit, gaat de m.pl. (Q) $3(n-2)$-maal door O, is derhalve van den graad $(4n-7)$.

Elk van haar snijpunten K met l is blijkbaar een dubbelpunt op een kromme van $(c^n)_2$, met l en OK als raaklijnen.

Elke rechte is dubbelpuntsraaklijn voor $(4n-7)$ *krommen van het stelsel.*

Hieruit volgt nu dat de m.pl. der dubbelpunten K, welke een hunner raaklijnen door het willekeurig gekozen punt M zenden, een kromme van den graad $(4n-5)$ is; immers M is een dubbelpunt van een c^n, ligt dus op twee takken van (K).

Elk punt K der willekeurige rechte l is dubbelpunt van een tot $(c^n)_3$ behoorende kromme. De snijpunten M en M' van de raaklijnen

[1]) Zie BOBEK, Casopis (Prag), XI, 283.

in K met de willekeurig gekozen rechte m zijn paren van een symmetrische verwantschap met kenmerkend getal $(4n - 5)$. Tot de coïncidenties behoort het snijpunt M_0 van l en m, en wel tweemaal, omdat de c^n, die in dat punt een dubbelpunt heeft, twee punten M_0' levert, welke met M_0 samenvallen. De overige coïncidenties zijn afkomstig van raaklijnen in keerpunten. Hieruit volgt:

De meetkundige plaats der keerpunten van een drievoudig oneindig lineair stelsel van krommen van den graad n is een kromme van den graad $4(2n - 3)$.

Wiskunde. — De Heer JAN DE VRIES biedt een mededeeling aan over: „*Eenige kenmerkende getallen van een algebraisch oppervlak*".

In het volgende zal aangetoond worden hoe men, langs eenvoudigen weg, een aantal der kenmerkende getallen van een algemeen oppervlak van den n^{den} graad kan vinden. [1]) Daartoe zal gebruik gemaakt worden van regelvlakken gevormd door hoofdraaklijnen of dubbelraaklijnen.

§ 1. Ik beschouw vooreerst het regelvlak **A** der hoofdraaklijnen a waarvan de raakpunten A in een gegeven vlak α liggen. De kromme α^n, volgens welke α het oppervlak Φ^n snijdt, is blijkbaar dubbelkromme van **A**. Daar de raaklijnen in de $3n(n - 2)$ buigpunten van α^n hoofdraaklijnen van Φ^n zijn, heeft **A** met Φ^n gemeen $3n(n - 2)$ rechten en de dubbel te tellen kromme α^n, is dus een regelvlak van den graad $n(3n - 4)$.

De beide hoofdraaklijnen a en a' in een punt van α^n hebben elk drie punten met Φ^n gemeen; bijgevolg behoort α^n zesmaal tot de doorsnede van **A** en Φ^n. Deze oppervlakken hebben nog een ruimtekromme van den graad $n^2(3n - 4) - 6n$ gemeen, welke de $3n(n - 2)(n - 3)$ punten bevat waar Φ^n gesneden wordt door de in α gelegen hoofdraaklijnen a. In elk der overige $n(11n - 24)$ snijpunten van deze kromme met α heeft Φ^n met een rechte a *vier* samenvallende doorsneden. Hieruit volgt:

De meetkundige plaats der punten waar Φ^n een vierpuntige raaklijn bezit (flecnodale lijn) *is een ruimtekromme van den graad* $n(11n - 24)$.

§ 2. Nu bepaal ik den graad van het regelvlak **B** gevormd door de hoofdraaklijnen die Φ^n in punten B van het vlak β snijden.

[1]) Men vindt de bedoelde getallen in SALMON-FIEDLER, „Analytische Geometrie des Raumes", dritte Auflage, II, 622—644, en in SCHUBERT, „Kalkül der abzählenden Geometrie", p. 236.

Uit elk punt B van de doorsnede β^n vertrekken $(n-3)(n^2+2)$ hoofdraaklijnen; dit aantal wijst tevens het aantal bladen van **B** aan, welke elkaar langs β^n doorsnijden. De in β gelegen buigraaklijnen behooren blijkbaar $(n-3)$-maal tot het bedoelde regelvlak. Zijn graad is dus gelijk aan

$$n(n-3)(n^2+2)+3n(n-2)(n-3)=n(n-1)(n-3)(n+4).$$

Volgens § 1 hebben $n(3n^2-4n-6)$ hoofdraaklijnen hun raakpunt A op α^n en een van hun snijpunten B op β^n. Dit getal wijst dus den graad aan van de kromme langs welke Φ^n door **B** wordt geosculeerd. Behalve deze aanrakingskromme en de veelvoudige kromme β^n hebben Φ^n en **B** nog gemeen de m. pl. der punten B' welke de hoofdraaklijnen AB nog op Φ^n insnijden. Deze kromme (B') is van den graad $n^2(n-1)(n-3)(n+4)-3n(3n^2-4n-6)-n(n-3)(n^2+2)=n(n-2)(n-4)(n^2+5n+3)$.

§ 3. Om te vinden hoe vaak het punt A samenvalt met een der $(n-4)$ punten B', projecteer ik de puntenparen (A, B') uit een rechte l. De vlakken door l worden zoodoende gerangschikt in een verwantschap met de kenmerkende getallen $n(3n^2-4n-6)(n-4)$ en $n(n-2)(n-4)(n^2+5n+3)$. Elke rechte a, welke op l rust, bevat blijkbaar $(n-4)$ paren (A, B'), levert dus een $(n-4)$-voudige coïncidentie. De overige coïncidenties zijn afkomstig van coïncidenties $A\equiv B'$. Nu is $n(3n^2-4n-6)(n-4)+n(n-2)(n-4)(n^2+5n+3)-n(n-1)(n-3)(n+4)(n-4)=n(n-4)(6n^2+2n-24)$. Dit is dus het aantal vierpuntige raaklijnen, die Φ^n in een punt B van β^n snijden.

De snijpunten van Φ^n met haar vierpuntige raaklijnen vormen een kromme van den graad $2n(n-4)(3n^2+n-12)$.

Is f de graad van het regelvlak der vierpuntige raaklijnen, dan heeft men blijkbaar de betrekking

$$nf=4n(11n-24)+2n(n-4)(3n^2+n-12)=2n^2(n-3)(3n-2).$$

De vierpuntige raaklijnen vormen een regelvlak van den graad $2n(n-3)(3n-2)$.

Voegt men aan het raakpunt F van een vierpuntige raaklijn de $(n-4)$ punten G toe welke die raaklijn nog met Φ^n gemeen heeft, dan ontstaat een stelsel van puntenparen (F, G), waarvan het aantal coïncidenties weer kan bepaald worden met behulp van de verwantschap waarin zij de vlakken door een as l rangschikken. Langs den boven aangegeven weg vindt men voor dit aantal

$$n(11n-24)(n-4)+2n(n-4)(3n^2+n-12)-2n(n-3)(3n-2)(n-4)=n(n-4)(35n-60).$$

Het oppervlak Φ^n bezit $5n(n-4)(7n-12)$ vijfpuntige raaklijnen.

§ 4. Terugkeerende tot het regelvlak **B** (§ 2) beschouw ik de snijpunten der ruimtekromme (B') met het vlak β. Elk snijpunt van φ^n met een in β gelegen buigraaklijn kan als het punt B, elk de overige $(n-4)$ als een punt B' beschouwd worden. De kromme (B') ontmoet β^n derhalve $3n(n-2)(n-3)(n-4)$-maal op de buigraaklijnen van β^n. In elk der overige snijpunten van (B') met β wordt Φ^n aangeraakt door een rechte die elders drie samenvallende punten met Φ^n gemeen heeft. Ik noem zulk een rechte een raaklijn $t_{2,3}$, A haar *osculatiepunt*, B haar *raakpunt*.

De raakpunten der raaklijnen $t_{2,3}$ vormen een kromme van den graad $n(n-2)(n-4)(n^2+2n+12)$.

§ 5. In elk punt C der kromme γ^n volgens welke Φ^n door het vlak γ gesneden wordt, beschouw ik de $(n-3)(n+2)$ raaklijnen c die Φ^n nog in een punt C' aanraken. Op het regelvlak **C** der dubbelraaklijnen c is γ^n een veelvoudige kromme, langs welke $(n-3)(n+2)$ bladen elkaar doorsnijden. Daar elke in γ gelegen dubbelraaklijn twee rechten van **C** vertegenwoordigt, is de graad van dit regelvlak gelijk aan $n(n-3)(n+2)+n(n-2)(n-3)(n+3)$ of $n(n-3)(n^2+2n-4)$.

Φ^n en **C** raken elkaar langs de m.pl. (C') der tweede raakpunten. Van deze kromme bevat γ de raakpunten der in γ gelegen rechten c benevens de punten $C \ldots C'$, waar een rechte c vierpuntige raaklijn is. Derhalve bedraagt de graad van (C') $n(n-2)(n^2-9)+n(11n-24)$ of $n(n^3-2n^2+2n-6)$.

Behalve de dubbel te tellen kromme (C') en de $2(n-3)(n+2)$-maal te tellen kromme γ^n hebben **C** en Φ^n nog gemeen de m.pl. der punten S, welke de dubbelraaklijnen c op Φ^n insnijden. De kromme (S) is van den graad $n^2(n-3)(n^2+2n-4)-2n(n^3-2n^2+2n-6)-2n(n-3)(n+2)$ of $n(n-4)(n^3+n^2-4n-6)$.

Tot de in γ gelegen punten van (S) behooren de snijpunten van γ^n met haar dubbelraaklijnen c. Daar elk der beide raakpunten van c als het punt C kan beschouwd worden, zijn deze snijpunten S dubbel in rekening te brengen. De overige $n(n-4)(n^3+n^2-4n-6)-n(n-2)(n^2-9)(n-4)$ in γ gelegen punten S zijn blijkbaar osculatiepunten van raaklijnen $t_{2,3}$. Hieruit volgt dus:

De osculatiepunten der hoofdraaklijnen, die Φ^n nog elders aanraken, vormen een kromme van den graad $n(n-4)(3n^2+5n-24)$.

De kromme (A) en (B) welke door de osculatiepunten en raakpunten der raaklijnen $t_{2,3}$ gevormd worden, hebben de raakpunten der vijfpuntige raaklijnen gemeen. Hiermee rekening houdende, vindt men (door opnieuw uit een as l te projecteeren) voor den graad van

het regelvlak der rechten $t_{2,3}$ de uitdrukking $n(n-2)(n-4)(n^2+2n+12)$ $+ n(n-4)(3n^2+5n-24) - 5n(n-4)(7n-12)$.

De hoofdraaklijnen van φ^n, *welke het oppervlak bovendien nog aanraken, vormen een regelvlak van den graad* $n(n-3)(n-4)(n^2+6n-4)$.

§ 6. De dubbelraaklijnen c, welke φ^n in punten D van het vlak σ snijden, vormen een regelvlak **D**, waarop de doorsnede σ^n van φ^n met σ een veelvoudige kromme is, welke $\frac{1}{2}(n-3)(n-4)(n^2+n+2)$[1]) bladen draagt. Daar verder elke dubbelraaklijn van σ^n tot $(n-4)$ verschillende punten D behoort, is de graad van **D** gelijk aan
$\frac{1}{2}n(n-3)(n-4)(n^2+n+2) + \frac{1}{2}n(n-2)(n-3)(n+3)(n-4) =$
$n(n-1)(n+2)(n-3)(n-4)$.

Volgens § 5 hebben $n(n-4)(n^3+n^2-4n-6)$ dubbelraaklijnen c een hunner raakpunten C in een gegeven vlak γ en tevens een van hun raakpunten D in het vlak σ. Dit getal wijst dus den graad aan van de kromme, langs welke **D** en φ^n elkaar aanraken. Houdt men rekening met de veelvoudige kromme σ^n, dan blijkt dat de punten D', welke de rechten van **D**, buiten de raakpunten C en de in σ gelegen snijpunten D om, met φ^n gemeen hebben, een ruimtekromme (D') vormen, waarvan de graad gelijk is aan
$n^2(n-1)(n+2)(n-3)(n-4) - 2n(n-4)(n^3+n^2-4n-6) -$
$\frac{1}{2}n(n-3)(n-4)(n^2+n+2) = \frac{1}{2}n(n-2)(n-4)(n-5)(2n^2+5n+3)$.

Deze kromme snijdt σ blijkbaar $(n-4)(n-5)$-maal op elke dubbelraaklijn van σ^n. In elk van haar overige snijpunten met σ wordt φ^n aangeraakt door een rechte, die nog in twee andere punten raaklijn aan het oppervlak is. Hieruit volgt:

De raakpunten C *der drievoudige raaklijnen van* φ^n *vormen een kromme* (C) *van den graad* $\frac{1}{2}n(n-2)(n-4)(n-5)(n^2+5n+12)$.

§ 7. Op elke rechte c van het regelvlak **D** liggen $(n-5)$ punten D', die in $\frac{1}{2}(n-5)(n-6)$ paren D', D'' kunnen gerangschrikt worden. Worden deze puntenparen uit een as l geprojecteerd door vlakkenparen λ', λ'', dan vormen deze een symmetrisch stelsel met kenmerkend getal $\frac{1}{2}n(n-2)(n-4)(n-5)(2n^2+5n+3)(n-6)$. Elke rechte c, welke l snijdt, bepaalt een vlak λ, dat blijkbaar $(n-5)(n-6)$ coïncidenties $\lambda' = \lambda''$ vertegenwoordigt. De overige coïncidenties van het stelsel (λ) zijn afkomstig van samenvallingen $D' = D''$, dus van drievoudige raaklijnen d. Daar evenwel elk der drie raakpunten van een rechte d door samenvallen van D' met D'' kan ontstaan, is het aantal drie-

[1]) In Cremona—Curtze, *Theorie der Oberflächen*, bl. 66, staat bij vergissing $\frac{1}{2}(n-3)(n-4)(n^2+n-2)$ voor het aantal dubbelraaklijnen, die φ^n in een van zijn punten snijden.

voudige raaklijnen welke Φ^n op de kromme σ^n snijden, slechts het derde deel van het aantal der bedoelde coïncidenties van (λ), dus gelijk aan

$$\tfrac{1}{3}\, n\,(n-4)\,(n-5)\,(n-6)\,\{(n-2)\,(2n^2+5n+3) - (n-1)\,(n+2)\,(n-3)\} = \tfrac{1}{3}\, n\,(n-4)\,(n-5)\,(n-6)\,(n^3+3n^2-2n-12).$$

Dit is tevens de graad der kromme (D) gevormd door de punten D, welke de drievoudige raaklijnen d nog met Φ^n gemeen hebben.

Nu kan ook de graad x van het regelvlak (d) gevonden worden. Daar dit regelvlak door Φ^n in de punten van (C) geraakt en in de punten (D) gesneden wordt, heeft men nl.

$$nx = n\,(n-2)\,(n-4)\,(n-5)\,(n^2+5n+12) + \tfrac{1}{3}\, n\,(n-4)\,(n-5)\,(n-6)\,(n^3+3n^2-2n-12).$$

Hieruit vindt men:

De drievoudige raaklijnen van Φ^n vormen een regelvlak van den graad $\tfrac{1}{3}\, n\,(n-3)\,(n-4)\,(n-5)\,(n^2+3n-2)$ [1]).

§ 8. Om den graad der spinodale lijn te vinden, beschouw ik de paren van hoofdraaklijnen a, a', waarvan het gemeenschappelijk raakpunt A in het vlak α ligt. Worden twee stralen s en s' van een waaier (S, σ) aan elkaar toegevoegd, als ze op twee rechten a en a' rusten, dan ontstaat in (S, σ) een symmetrische verwantschap met kenmerkend getal $n\,(3n-4)$. De coïncidenties kunnen tot drie groepen gebracht worden.

Ten eerste kunnen a en a' denzelfden straal s snijden; hun verbindingsvlak is dan raakvlak, hun snijpunt A ligt op het poolopper-vlak van S. Zulk een straal s valt samen met twee van de aan hem toegevoegde stralen s'. De eerste groep bevat dus $n\,(n-1)$ dubbele coïncidenties.

Ten tweede kan s de kromme α^n snijden; ook dan valt hij met twee stralen s' samen. De tweede groep bestaat dus uit n dubbele coïncidenties.

Ten slotte ontstaat een enkelvoudige coïncidentie, als a met a' samenvalt. Het aantal dezer samenvallingen bedraagt blijkbaar $2n\,(3n-4) - 2n\,(n-1) - 2n = 4n\,(n-2)$. Hieruit volgt:

De parabolische punten vormen een ruimtekromme (spinodale lijn) *van den graad* $4n\,(n-2)$.

---

[1]) In SALMON-FIEDLER staat op bl. 638 bij vergissing n^2+3n+2 in plaats van n^2+3n-2.

Op bl. 643 vindt men de afleiding van het aantal viervoudige raaklijnen en der aantallen raaklijnen $t_{4,2}$, $t_{3,2,2}$ en $t_{3,3}$.

Geologie. — De Heer MARTIN biedt eene mededeeling aan van den heer H. G. JONKER: *„Bijdragen tot de kennis der sedimentaire zwerfsteenen in Nederland. I. De Hondsrug in de provincie Groningen. 2. Bovensilurische zwerfsteenen. — Tweede mededeeling: Zwerfsteenen van den ouderdom der oostbaltische zonen H en I.”*

(Mede aangeboden door den heer J. M. VAN BEMMELEN).

H.

Behalve de in mijn vorige mededeeling (33) beschreven Borealiskalk, (waarop ik straks nog even terugkom), zijn zwerfsteenen met *Pentamerus*-resten bij Groningen zeer zeldzaam. Slechts drie stukken kan ik hier noemen; in twee daarvan is de soort niet te bepalen, terwijl in het derde stuk, gevonden op de Noorderbegraafplaats in Groningen, *Pentamerus estonus* EICHW. voorkomt. Deze bepaling staat echter ook niet boven alle verdenking en met name zou ik niet beslist durven zeggen, dat dit fossiel niet *Pentamerus oblongus* SOW. kan zijn, die in uiterlijk immers bijna geheel met de eerstgenoemde species overeenkomt (12, p. 81 en 3, T. XVIII, f. 4ᵃ). Waar deze laatste vorm op Gotland zeker ten deele als de werkelijke *P. estonus* EICHW. moet opgevat worden (27, p. 98), laat zich ook over de herkomst van dit stuk niets met zekerheid zeggen, daar het gesteente, een verweerde, gele kalksteen, daarvoor geen voldoende aanwijzingen geeft. Intusschen zij deze zwerfsteen hier volledigheidshalve toch even vermeld.

Omtrent de Borealiskalk wil ik nog meedeelen, dat ik later toch nog een bijna volledig exemplaar van *Pentamerus borealis* EICHW., blijkbaar afkomstig uit een Groninger zwerfsteen, hier in ’t museum heb gevonden. De overeenstemming met de vroeger genoemde specimina van Weissenfeld is echter niet zeer groot, doordat de top der ventrale klep in ons exemplaar veel sterker gekromd is en zoodoende beter beantwoordt aan EICHWALD’s beschrijving.

Het zou zeer wenschelijk zijn, dat deze bestaande verwarring ten opzichte van de bovensilurische Pentamerensoorten eens door een nauwkeurig onderzoek werd opgeheven.

---

31. Clathrodictyonkalk.

Witte kalksteen, soms met meer of minder lichtgeelachtig-grijze tint. Op de oppervlakte en in holten is de kleur meer geel. Steeds kristallijn, vertoonen de zeer onregelmatige breukvlakken een eigen-

aardigen vetachtigen zijdeglans, die zeer kenmerkend is. Wordt de kleur een enkele maal wat donkerder, dan blijft de glans behouden. Het gesteente vormt een echten stromatoporenkalksteen, hetgeen aan sommige stukken goed waar te nemen valt, doordat ze bestaan uit zwak gekromde, concentrische lagen, wier oppervlakte met kleine, knobbelvormige verhevenheden („mamelons") bedekt is (25, Pl. XVII, f. 14), die het zeer waarschijnlijk maken, dat we hier te doen hebben met

Clathrodictyon variolare ROSEN sp.

De structuur dezer versteening is echter niet goed na te gaan wegens het kristallijne karakter van het gesteente.

Eigenlijke fossielen bevat deze zwerfsteensoort verder alleen in den vorm van eigenaardige conische holten, naar de punt toe veelal iets gebogen. Van binnen zijn ze steeds met ringvormige randen bezet; deze liggen gemiddeld ruim 1 mM. uit elkaar in exemplaren van gemiddelde grootte. De holte is dikwijls geheel opgevuld met waterheldere, gekristalliseerde calciet. De tamelijk dikke wand dezer versteening vertoont aan den buitenkant zwakke, eenigszins onregelmatig loopende groeistrepen. FRIEDRICH SCHMIDT, Akademiker in St. Petersburg, wien ik een stuk van dezen kalksteen toezond, was zoo vriendelijk me mee te deelen, dat deze holten afkomstig zijn van *Cornulites* sp. (1, T. 26, f. 5—8), een op Oesel veel voorkomend fossiel der I-zone bij St. Johannis.

Dergelijke zwerfsteenen zijn bij Groningen volstrekt niet zeldzaam, zooals uit het volgende lijstje blijkt:

Noorderbegraafplaats,	Groningen	6
Boteringesingel,	„	7
Nieuwe Kijk in 't Jatstraat	„	1
Nieuwe Veelading,	„	3
Schietbaan,	„	1
Achter 't Sterrebosch,	„	1
	„	1
Café „de Passage", Helpman		1
Villa „Edzes" bij Haren		1
„'t Huis de Wolf" bij Haren		1
„Klein-Zwitserland" bij Harendermolen		1

Omtrent het voorkomen der genoemde stromatoporensoort deelt NICHOLSON mede, dat hij haar gevonden heeft bij Borkholm en Worms in de Borkholmer laag in Estland, maar vooral ook menigvuldig heeft aangetroffen in de Estonus-zone aldaar, hoofdzakelijk bij Kat-

tentack. (25, p. 151). Van Gotland noemt hij haar niet, ofschoon dat niet voldoende is om haar voorkomen aldaar met zekerheid uit te sluiten. LINDSTRÖM noemt trouwens wel drie andere soorten van dit geslacht (16, p. 22). Onder mijn vergelijkingsmateriaal bevindt zich een exemplaar van Klein-Ruhde, ten W. van Kattentack gelegen in de H-zone in Estland. Dat gesteente is iets donkerder, meer grijs; maar toch zijn onder onze stukken voorbeelden aan te wijzen, die daarop volkomen gelijken, zoodat men de overeenstemming bepaald frappant kan noemen. De beschreven Cornuliten komen daarin niet voor, wat trouwens bij een stuk van zulke kleine afmetingen (7 × 6 × 2 c.M.) geene verwondering hoeft te baren.

Ten slotte wil ik nog even vermelden, dat ik in een zwerfsteen van stromatoporenkalk op Gotland, petrografisch niet geheel met onze stukken overeenkomende, analoge *Cornulites*-holten heb aangetroffen. De vindplaats daarvan ligt vlak ten N. van Högklint, boven op het veld (niet op het strand). Intusschen is deze versteening voor de nadere ouderdomsbepaling van het gesteente van weinig belang, daar er onder den meestal opgegeven naam *Cornulites serpularius* SCHLOTH. wel meerdere soorten zullen verborgen zijn.

Alles samengenomen, schijnt het me mogelijk (misschien zelfs waarschijnlijk), dat deze Clathrodictyonkalk afkomstig is van de H-zone in Estland of van hare westelijke voortzetting.

In aansluiting hiermee dient vermeld, dat onder de zeer talrijke stromatoporen van den Hondsrug (waarvan slechts zeer zelden specifieke bepalingen mogelijk zijn) er twee voorkomen, die door hun karakteristieke astrorhizae zich laten bepalen als

Stromatopora discoidea LONSD. sp. . . . . 25, Pl. XXIV, f. 2.

Beide stukken, gevonden op de Noorderbegraafplaats en in de Violenstraat in Groningen, bestaan uit fijnkorrelig-kristallijnen (stromatoporen-)kalksteen; het eerste is geheel wit en lijkt daardoor zeer op Clathrodictyonkalk, het tweede is meer grijs en ook gedeeltelijk verweerd, waardoor die overeenkomst niet zoo groot is.

Deze species, in Wenlock limestone van Engeland zeer gewoon, komt ook voor in de buurt van Wisby op Gotland. NICHOLSON noemt die Gotlander exemplaren echter „usually highly mineralised" (25, p. 191), wat met mijn materiaal van Gotland alleen in zooverre overeenkomt, dat dit fossiel slechts als een niet altijd zeer dikke kristallijne korst voorkomt in mergel of mergeligen kalksteen. LINDSTRÖM geeft haar slechts op uit *h* (16, p. 22), zijne jongste zone van het bovensiluur van Gotland (*f*, DAMES). Ik voer daartegen aan,

dat ik een, trouwens door een geringer aantal astrorhizae eenigszins afwijkend exemplaar heb gevonden in den kalkmergel even ten N. van Högklint, daar als vaste rots aanwezig; dit fossiel is afkomstig uit eene laag ongeveer 1 M. boven het strand. Dit petrographische en stratigraphische voorkomen is, naar het me voorkomt, met den ouderdom *h* moeilijk overeen te brengen; het andere hier in 't museum aanwezige exemplaar steunt mijne waarneming slechts in zooverre, dat het stuk nog duidelijke mergelresten bevat. De vindplaats daarvan is echter niet nader aangegeven.

Met deze Gotlander stukken hebben onze Groninger vondsten in 't algemeen weinig gelijkenis; intusschen komt deze versteening ook voor in Estland, bij Klein-Ruhde in de Estonus-zone. Daarom zijn deze beide stukken hier geplaatst, ofschoon voor hunne herkomst uit deze oostbaltische streken bij gebrek aan vergelijkingsmateriaal geene verdere gegevens zijn bij te brengen.

I.

Zwerfsteenen, die in ouderdom met de Onderste Oeselsche zone in het oostbalticum overeenkomen, zijn bij Groningen niet zeldzaam. Bonnema heeft eenige jaren geleden daarop reeds gewezen (31); dit korte opstel draagt evenwel meer een palaeontologisch karakter, zoodat ik die mededeelingen hier eenigszins wil aanvullen en uitbreiden.

32. Baltica-kalk.

In onverweerden toestand tamelijk harde, taaie, fijnkorrelig-kristallijne kalksteenen van een heldergrijze of lichtbruingrijze kleur. Sommige stukken zijn bijna dicht; enkele gedeelten zijn van binnen blauwgrijs gekleurd, zoodat het gesteente oorspronkelijk misschien die kleur zal hebben vertoond. Door verweering gaat de heldergrijze tint over in licht-geelgrijs; de oneffen breukvlakken zijn dan vaak vuilgeel en bruin gevlekt. Kristallijne calciet komt weinig voor. De kalksteen is vrij zuiver, weinig mergelachtig en slechts zelden in geringe mate dolomietisch. Echte dolomieten komen hieronder niet voor. Gelaagdheid is niet waar te nemen. De afmetingen der gevonden stukken gaan tot ongeveer 25 c.M.

Fossielen zijn niet zeer menigvuldig aanwezig; in hoofdzaak Ostracoden, waaronder Leperditienschalen de belangrijkste zijn. Helderbruin in het onverweerde gesteente, zijn de kleppen, die in een enkel stuk soms talrijk voorkomen, bij verweering bijna wit geworden.

Evenals met de later te beschrijven jongere Leperditienkalken dikwijls het geval is, is deze kalksteen ook nogal vaak met Stromatoporenkalk verbonden; de straks te noemen versteeningen komen daarin evenwel nooit voor. Naast deze groote Ostracodenresten komen ook veelvuldig kleine Beyrichien- en Primitienkleppen voor, die echter eerst bij verweering goed zichtbaar worden. De fossiele fauna bestaat uit de volgende soorten:

Leperditia baltica His. sp.
Strophomena rhomboidalis Wilck. sp.
Strophomena sp.
Atrypa reticularis L.
Meristella sp.
Encrinurus punctatus Wahlb.
Zaphrenthis conulus Lindstr. . . . . 28, p. 32, T. VI, f. 65—68.
Orthoceras sp.
Murchisonia sp.
Tentaculites sp.
Primitia seminulum Jones. . . . . 14, p. 413, Pl. XIV, f. 14.
Primitia mundula Jones . . . . 23 T. XXX, f. 5—7; 18, p. 375, Pl. XVI.
Beyrichia Jonesii Boll. . . . . 17, p. 13, T. II, f. 10—11.
Beyrichia spinigera Boll. . . . . 23, p. 501, T. XXXI, f. 19—20.

De eerstgenoemde Leperditiensoort is in alle stukken aanwezig; alle andere fossielen komen echter slechts òf een enkele maal òf in een enkel stuk voor, behalve de kleine ostracoden. Ik heb me evenwel niet veel moeite gegeven het aantal soorten daarvan (grootendeels ook reeds door Bonnema vermeld) te vergrooten, omdat hunne stratigraphische waarde tegenwoordig toch nog maar klein is. Om ouderdom en herkomst te bepalen, kunnen we ons dus beperken tot de mededeeling, waar en in welke lagen de gidsversteening dezer groep, *Leperditia baltica* His. sp. (naar welke ik, in overeenstemming met de algemeen gebruikte namen Phaseoluskalk en Grandiskalk, deze kalksteenen heb genoemd), voorkomt.

Vooraf zij echter even weer het aantal en de speciale vindplaats der hier gevonden stukken opgegeven:

Noorderbegraafplaats,	Groningen	7
Boteringesingel,	„	4
Noorderbinnensingel,	„	5
Violenstraat,	„	1
Nieuwe Boteringestraat,	„	1
Nieuwe Kijk-in 't Jatstraat	„	2
Nieuwe Veelading,	„	1

Groningen	1
„Oude Verzameling"	3
Helpman	2
Hilghestede, Helpman	1
Tusschen Helpman en Haren	2
Harendermolen	1

In 't geheel dus 31 stukken. Het gevonden aantal is vermoedelijk veel grooter, omdat ik hier alleen de met zekerheid hiertoe behoorende zwerfsteenen heb vermeld; onder de talrijke kalksteenen met soortelijk niet te bepalen Leperditienresten zullen zeker nog een aantal schuilen, die van dezen ouderdom zijn.

Leperditia baltica His. sp.

Literatuur: 1869. Kolmodin, 2, p. 13, f. 2—3.
1873. Schmidt, 4, p. 15—17, f. 19—21.
1876. Roemer, 5, T. 19, f. 7.
1878. Martin, 6, p. 45.
1880. Kolmodin, 8, p. 134.
1883. Schmidt, 10, p. 11—13, T. I, f. 1—3.
1884. Kiesow, 11, p. 275, T. IV, f. 4.
1885. Remelé, 13, p. 26, no. 226.
1888. Lindström, 16, p. 5, no. 25.
1890. Kiesow, 19, p. 89—91, T. XXIII, f. 14—16.
1890. Schmidt, 20, p. 255.
1890. Dames, 21, p. 1125.
1891. Krause, 22, p. 5, 7.
1891. Krause, 23, p. 488, T. XXIX, f. 1—3.
1891. Schmidt, 24, p. 123.
1895. Stolley, 27, p. 109.
1898. Bonnema, 29, p. 452.
1900. Chmielewski, 30, p. 17—20, 33; T. I, f. 17—20.
1900. Bonnema, 31, p. 138—140.

Uit de hierboven aangehaalde (wat de latere opgaven betreft, tamelijk volledige) literatuur over deze versteening blijkt, dat er langen tijd eene zekere verwarring en onzekerheid der soortgrenzen heeft bestaan, welke eerst eenige jaren geleden is opgeheven. Naast de echte *L. baltica* His., gekenmerkt door de kamvormige streeping van den omslag der linker klep (*L. pectinata* Schmidt) — welk verschijnsel in een twintigtal der hier gevonden zwerfsteenen goed is waar te nemen —, had Schmidt ook nog eene andere species beschreven: *L. Eichwaldi* Schm. Bonnema heeft aangetoond, dat beide

soorten vereenigd moeten worden (31); vrijwel gelijktijdig is dit ook door CHMIELEWSKI opgemerkt. Deze onderscheidt echter naast den typischen vorm nog twee variëteiten:

L. baltica, var. *Eichwaldi* SCHMIDT
„ „ „ *formosa* CHMIEL.

Deze beide variëteiten zijn onder onze zwerfsteenen vertegenwoordigd, var. *Eichwaldi* niet zeldzaam, var. *formosa* minder dikwijls. Intusschen zijn de kenmerken dezer variëteiten volstrekt niet scherp, zoodat er overgangen zijn daartusschen en tusschen de echte soort, wat CHMIELEWSKI trouwens zelf ook waargenomen heeft. Daarmede komt overeen, dat deze variëteiten stratigraphisch eigenlijk geene beteekenis hebben; op deze gronden heb ik gemeend al deze vormen als ééne soort onder den naam van *Leperditia baltica* HIS. sp. te mogen samenvatten.

In zwerfsteenen is zij herhaaldelijk gevonden. KIESOW beschrijft haar uit „weisslich-grauen Mergelkalk" van Langenau, uit „ziemlich verwitterter und in Folge dessen gelblich gefärbter Kalk mit zahlreichen Schalen der *Leperditia baltica* HIS. (F. SCHMIDT); daneben finden sich *Encrinurus punctatus*, *Atrypa reticularis*, und einige schlecht erhaltene *Beyrichien*, u. s. w." van Zoppot-Olivaer Walde, eveneens in Westpruisen. Het eerste gesteente komt geheel overeen met kalksteen van Langers in 't N.O. van Gotland, het tweede vertoont goede overeenstemming met het voorkomen van Oesterby-strand bij Slite. Daarom leidt hij deze stukken van Gotland af. (Van het samen voorkomen van *L. baltica* HIS. sp. en *L. Hisingeri* SCHM., waarover ik in mijn vorige mededeeling sprak (33, p. 560), is hij later niet meer zeker — 19, p. 90). In zijn nu reeds meermalen aangehaalde voortreffelijke verhandeling beschrijft CHMIELEWSKI kort een zestal gesteenten, waarin hij *L. baltica* in Kurland, Kowno, Oost- en Westpruisen heeft aangetroffen. Het meest met onze zwerfsteenen overeenkomend schijnt wel zijn uit Kowno afkomstige: „hellbräunlich-grauer, deutlich krystallinischer, wenig thoniger, fester, unebenbrüchiger Kalkstein mit *Encrinurus punctatus* (30, p. 33)," te zijn. Over de herkomst laat hij zich niet bepaald uit.

Verder westelijk wordt deze soort nog genoemd uit Brandenburg door REMELÉ en KRAUSE, veelal in gezelschap van fossielen, welke ook in onze zwerfsteenen voorkomen, en uit kalksteenen, die, voorzoover dit uit de korte beschrijvingen is op te maken, in sommige opzichten wel met de onze overeenkomen. STOLLEY beschrijft uit Sleeswijk-Holstein eveneens verschillende dier kalksteenen, waaronder „ein gelber Kalk enhält neben *L. baltica* HIS., *Atrypa reticularis* L.

und *Encrinurus punctatus* WAHLENBERG" weder opvalt. Van Groningen werd onze soort reeds in 1878 door MARTIN vermeld, van Kloosterholt later ook, door BONNEMA (29, p. 452).

Uit deze opgaven omtrent het erratisch voorkomen der species blijkt voldoende, dat deze soort van Kurland en Kowno tot Nederland is verspreid, al zijn dan ook nergens zulke zwerfsteenen in groote hoeveelheden aangetroffen. In het Scandinavisch-baltisch gebied komt ze in vaste rots op verschillende plaatsen voor:

1°. Op Malmö bij Christiania, wat voor ons van minder belang is;

2°. Op Gotland, waar SCHMIDT haar voorkomen als volgt beschrijft: „Das grosse Centralmergelgebiet von Follingbo bis Slite und Fårö, das bald aus reinen Mergeln, bald aus Mergeln mit Kalken wechselnd besteht, wird neben andern Fossilien besonders durch die ursprüngliche *Leperditia baltica* HIS. mit kammförmiger Zeichnung auf dem Umschlag der linken Schale characterisirt, die einerseits auch bis zu den Mergeln von Westergarn vordringt und andererseits sich vielfach auch in den oberen Kalken der Wisby-Region findet, so bei Heideby und Martebo. Auf Fårö bei Lansa kommt sie zusammen mit *Zaphrentis conulus* LINDSTR., *Strophomena imbrex* VERN. u. a. im Kalk vor, wechselnd mit *Megalomus*-banken." (20, p. 255). Deze plaatsen behooren tot SCHMIDT's middelste zone; KOLMODIN noemt haar ook nog van Oestergarn en Hammarudd bij Kräklingbo (8, p. 134), waar zeker jongere lagen voorkomen. Op de beide laatste plaatsen heb ik lang gezocht, doch haar niet kunnen vinden. Volgens LINDSTRÖM: b—c.

3°. Op Oesel is deze soort een gidsversteening der Onderste Oeselsche zone I. Langen tijd was ze alleen bekend uit dolomiet van Kiddemetz (var. *Eichwaldi*), doch is later, SCHMIDT's voorspelling waar makende, ook in kalksteenen op het schiereiland Taggamois aan de N.W.-kust gevonden. Alleen daar bestaat die zone uit kristallijnen kalksteen; overal elders uit dolomiet of mergel (9, p. 46—49).

Met betrekking tot de herkomst dezer nu in ouderdom vastgestelde zwerfsteenen gelden de volgende beschouwingen. Allereerst is belangrijk dat Schonen niet in aanmerking kan komen, wijl *Leperditia baltica* daar niet voorkomt. In 't algemeen pleit tegen Gotland het mergelige karakter van het daar ontwikkeld gesteente; zeker hebben we wel alleen rekening te houden met het noordoostelijk deel van het eiland. Hoewel onze zwerfsteenen nu in 't geheel niet den indruk maken uit mergelige lagen afkomstig te zijn, zegt dit toch niet zoo heel veel, omdat daar op Gotland de kalksteen met *L. baltica* toch niet overal bepaald als kalksteen uit mergel is te beschouwen. De vraag naar de herkomst is dus zonder zeer uitgebreid vergelijkings-

materiaal niet op te lossen. Dit bezit ik niet; alleen een enkel stuk kalksteen van Slite komt niet met onze zwerfsteenen overeen; dit gesteente van Slite is anders gekleurd en ook veel kristallijner en verraadt door mergelresten en een kleine concretie van pyrietkristalletjes zijne afkomst uit mergel. Wat nu Oesel aangaat, ook daarvan heb ik slechts een enkel stuk met *L. baltica* ter vergelijking. Het is afkomstig van Kiro vlak ten Z. van Taggamois, en stemt met onze zwerfsteenen veel beter overeen. Het is echter slechts een onaanzienlijk, verweerd stuk, zoodat dit niet zoo heel veel beteekent.

Resumeerende, is de herkomst onzer zwerfsteenen waarschijnlijk te zoeken tusschen Oesel en Gotland, waar er alle reden is om aan te nemen dat langs de lijn Fårö—Taggamois kalksteenen van den ouderdom der I-zone ontwikkeld zijn of waren.

Aan deze Baltica-kalk sluiten zich nu meer of minder nauw verschillende gesteenten aan, die wegens hun fossielen inhoud het best tot de Onderste Oeselsche zone kunnen worden gerekend.

a. Geelgrijze kalksteenen met:

Proetus concinnus DALM., var. *Osiliensis* SCHM.	26, T. IV, f. 1—9.
Calymmene tuberculata BRÜNN.	26, T. I, f. 1—7.
Cyphaspis elegantula LOV. sp.	7, T. XVII, f. 7.
Encrinurus punctatus WAHLB.	
Strophomena rhomboidalis WILCK. sp.	
Orthis sp.	

Ze gelijken volkomen op sommige stukken Baltica-kalk en zullen ook in ouderdom daarvan wel niet veel verschillen. Zonder hun voorkomen hier in bijzonderheden na te gaan, geeft het volgende lijstje voldoende aan, waarom ze op deze plaats worden vermeld:

	Gotland (16)	Oesel (26)
P. concinnus DALM., (var. *Osiliensis* SCHM.)	(*c*—*e*)	*I*
C. tuberculala BRÜNN.	*c*—*f*	*I*
C. elegantula LOV. sp.	*c*	*I*

Een achttal stukken van dezen kalksteen zijn afkomstig van de volgende vindplaatsen:

Boteringesingel,	Groningen	2
Noorderbinnensingel,	„	2
Nieuwe Veelading,	„	1
	„	1
Hilghestede,	Helpman	1
	„	1

Als herkomstgebied moet weder het terrein tusschen Gotland en Oesel worden beschouwd op grond van geheel gelijksoortige beschouwingen als bij de Baltica-kalk zijn vermeld.

b. Misschien behooren hiertoe ook twee kalksteenen met

Bumastes barriensis MURCH.

gevonden aan de Nieuwe Veelading en de Schietbaan in Groningen, wijl HOLM deze versteening in het oostbalticum noemt uit *I* (15, p. 37), LINDSTRÖM uit *b*—*h* op Gotland (16, p. 4, N°. 64).

c. In de derde plaats mogen hier verschillende kalksteenen met

Encrinurus punctatus WAHLB.

even worden vermeld. Deze „Encrinuruskalken" zijn in ouderdom niet nader te bepalen wegens het ontbreken van andere daarvoor geschikte versteeningen. Sommige koralen, *Favosites* en *Halysites*, waarmede ze soms voorkomen, kunnen daartoe geen dienst doen.

d. Onder de groote massa koralen uit den Groninger Hondsrug zijn stellig vele van den ouderdom der Onderste Oeselsche zone, zooals b.v. *Thecia Swinderenana* GOLDF. en andere. Ik wil me evenwel thans daarmee niet bezig houden, doch deze met al de andere koralen, wier ouderdom bijna nooit tusschen enge grenzen is te bepalen, later samen als „Koralenkalk" behandelen.

e. Ten slotte wil ik èven melding maken van een enkel stuk donkergroenachtig-grijze mergelkalk, hetwelk talrijke pygidia en kopschilden eener *Calymmene*-soort bevat. Deze zwerfsteen, gevonden aan de Boteringesingel in Groningen, doet denken aan de mergellagen van St. Johannis der *I*-zone op Oesel, doch stemt ook absoluut overeen met mergels van verschillende plaatsen op Gotland. Over de herkomst valt dus niets te zeggen. Waarschijnlijk hebben we hier te doen met REMELÉ's „Grünlichgrauer Calymenekalk". (13, p. 27).

Hiermede is de opsomming der zwerfsteenen van den ouderdom *I* ten einde. Alleen zij hieraan nog even toegevoegd, dat deze zone zeer goed nog rijk vertegenwoordigd kan zijn onder de uiterst menigvuldige dolomieten van Groningen. Deze bevatten hier echter slechts hoogst zelden versteeningen en laten zich op grond daarvan niet in scherp gescheiden groepen splitsen. Aan het eind der beschrijving van de bovensilurische zwerfsteenen hoop ik intusschen nog een en ander hierover te kunnen meedeelen.

LITERATUUR.

1. MURCHISON, R. J. — »*The silurian system*".
London, 1839.
2. KOLMODIN, L. — »*Bidrag till kännedomen om Sverges siluriska Ostracoder*".
Inaug.-Dissert., Upsala, 1869.
3. DAVIDSON, TH. — »*A monograph of the British fossil Brachiopoda. III. Devonian and silurian species*".
London, 1864—'71.
4. SCHMIDT, F. — »*Miscellanea Silurica. — 1. Ueber die russischen silurischen Leperditien mit Hinzuziehung einiger Arten aus den Nachbarländern*".
Mém. de l'Ac. Imp. d. Sc. de St. Pétersbourg, VIIe Sér., T. XXI, no. 2; 1873.
5. ROEMER, F. — »*Lethaea geognostica. I. Lethaea palaeozoica*". Atlas.
Stuttgart, 1876.
6. MARTIN, K. — »*Niederländische und nordwestdeutsche Sedimentärgeschiebe, ihre Uebereinstimmung, gemeinschaftliche Herkunft und Petrefacten*".
Leiden, 1878.
7. ANGELIN, N. P. — »*Palaeontologia scandinavica*".
Stockholm, 1878.
8. KOLMODIN, L. — »*Ostracoda Silurica Gothlandiae*".
Öfvers af Kongl. Svensk. Vet.-Akad. Förhandl. 1879, no. 9, p. 133—139; 1880.
9. SCHMIDT, F. — »*Revision der ostbaltischen silurischen Trilobiten nebst geognostischer Uebersicht des ostbaltischen Silurgebiets*". Abtheilung I.
Mém. de l'Ac. Imp. d. Sc. de St. Pétersbourg, 7e Sér., T. XXX, no. 1; 1881.
10. SCHMIDT, F. — »*Miscellanea Silurica. — III. 1. Nachtrag zur Monographie der russischen Silurischen Leperditien*".
Mém. de l'Ac. Imp. d. Sc. de St. Pétersbourg, VIIe Sér., T. XXXI, no. 5; 1883.
11. KIESOW, J. — »*Ueber silurische und devonische Geschiebe Westpreussens*".
Schrift. d. naturf. Ges. in Danzig, N. F., VI, 1, p. 205—300; 1884.
12. ROEMER, F. — »*Lethaea erratica*".
Palaeont. Abhandl., herausg. v. W. Dames u. E. Kayser, II, 5; 1885.
13. REMELÉ, A, — »*Katalog der beim internationalen Geologen-Congress zu Berlin ausgestellten Geschiebesammlung*".
Berlin, 1885.
14. RUPERT JONES, T. and
HOLL, H. B. — »*Notes on the Palaeozoic Bivalved Entomostraca. — XXI. On some Silurian Genera and Species*".
Ann. and Magaz. of Nat. Hist., 5 Ser., Vol. XVII, p. 403—414; 1886.
15. HOLM, G. — »*Revision der ostbaltischen silurischen Trilobiten*". Abtheilung III.
Mém. de l'Ac. Imp. d. Sc. de St. Pétersbourg, 7e Sér., T. XXXIII, no. 8; 1886
16. LINDSTRÖM, G. — »*List of the fossil faunas of Sweden. II. Upper Silurian*".
Stockholm, 1888.

17. Kiesow, J. — »*Ueber gotländische Beyrichien*".
Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges., XL, p. 1—16; 1888.

18. Rupert Jones, T. — »*Notes on the palaeozoic Bivalved Entomostraca. XXVII. On some North-American (Canadian) Species*".
Ann. and Magaz. of Nat. Hist., 6 Ser., Vol. III, p. 373—387; 1889.

19. Kiesow, J. — »*Beitrag zur Kenntniss der in westpreussischen Silurgeschieben gefundenen Ostracoden*".
Jahrb. d. k. pr. geol. Landesanst. u.s.w. f. 1889, p. 80—103; 1890.

20. Schmidt, F. — »*Bemerkungen über die Schichtenfolge des Silur auf Gotland*".
Neues Jahrbuch, 1890, II, p. 249—266.

21. Dames, W. — »*Ueber die Schichtenfolge der Silurbildungen Gotlands und ihre Beziehungen zu obersilurischen Geschieben Norddeutschlands*".
Sitz.-Ber. d. k. pr. Ak. d. Wiss. zu Berlin, 30 Oct. 1890; Bd. XLII, p. 1111—1129.

22. Krause, A. — »*Die Ostrakoden der silurischen Diluvialgeschiebe*".
Wiss. Beilage z. Progr. d. Luisenstädtischen Oberrealschule zu Berlin, Ostern 1891.

23. Krause, A. — »*Beitrag zur Kenntniss der Ostrakodenfauna in silurischen Diluvialgeschieben.*"
Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges., XLIII, p. 488—521; 1891.

24. Schmidt, F. — »*Einige Bemerkungen über das baltische Obersilur in Veranlassung der Arbeit des Prof.* W. Dames *über die Schichtenfolge der Silurbildungen Gotlands*".
Bull. d. l'Ac. Imp. d. Sc. de St. Pétersbourg, N. S. II (XXXIV), 1892, p. 381—400; auch: Mél. géol. et paléont., tirés du Bull. etc., T. 1, p. 119—138.

25. Nicholson, H. A. — »*A monograph of the British Stromatoporoids*".
The Palaeontographical Society, London, 1886—'92.

26. Schmidt, F. — »*Revision der ostbaltischen silurischen Trilobiten.*". Abtheilung IV.
Mém. de l'Ac. Imp. d. Sc. de St. Pétersbourg, 7e Sér., T. XLII, no. 5; 1894.

27. Stolley, E. — »*Die cambrischen und silurischen Geschiebe Schleswig-Holsteins und ihre Brachiopodenfauna. I. Geologischer Theil*".
Arch. f. Anthrop. u. Geol. Schleswig-Holsteins u.s.w., I, 1, p. 35—136; 1895

28. Lindström, G. — »*Beschreibung einiger obersilurischer Korallen aus der Insel Gotland*".
Bihang till K. Svenska Vet.-Akad. Handl., XXI, Afd. IV, no. 7; 1896.

29. Bonnema, J. H. — »*De sedimentaire zwerfblokken van Kloosterholt (Heiligerlee)*".
Versl. v. d. gew. Verg. d. Wis- en Nat. Afd. d. Kon. Ak. v. Wet. v. 29 Jan. 1898, dl. VI, p. 448—453.

30. Chmielewski, C. — »*Die Leperditien der obersilurischen Geschiebe des Gouvernement Kowno und der Provinzen Ost- und Westpreussen*".
Schrift. d. phys.-oekon. Ges. zu Königsberg, Jg. 41, p. 1—38; 1900.

31. Bonnema, J. H. — »*Leperditia baltica His. sp., hare identiteit met Leperditia Eichwaldi Fr. v. Schm. en haar voorkomen in Groninger diluviale zwerfblokken*".
Versl. v. d. gew. Verg. d. Wis- en Nat. Afd. d. Kon. Ak. v. Wet. v. 30 Juni 1900, dl. IX, p. 138—140.

32. Jonker, H. G. — »*Bijdragen tot de kennis der sedimentaire zwerfsteenen in Nederland.*
I. De Hondsrug in de provincie Groningen.
1. Inleiding. Cambrische en ondersilurische zwerfsteenen".
Acad. Proefschrift, Groningen, 1904.

33. Jonker, H. G. — »*Bijdragen tot de kennis der sedimentaire zwerfsteenen in Nederland.*
I. De Hondsrug in de provincie Groningen.
2. Bovensilurische zwerfsteenen.
Eerste mededeeling: Zwerfsteenen van den ouderdom der oostbaltische zone G".
Versl. v. d. gew. Verg. d. Wis- en Nat. Afd. d. Kon. Ak. v. W. v. 28 Jan. 1905, dl. XIII, 2, p. 548—565.

Groningen, Min.-Geol. Instituut, 4 April 1905.

Scheikunde. — De Heer Hamburger biedt eene mededeeling aan van den Heer A. W. Visser, getiteld: „*Een paar opmerkingen over auto-katalyse en de omzetting van γ-oxyzuren, met en zonder toevoeging van andere zuren, opgevat als ionenreactie.*"

(Mede aangeboden door den Heer Bakhuis Roozeboom).

1. Door Ostwald [1]) is als algemeene vergelijking voor katalytische processen opgesteld:

$$\frac{dx}{dt} = \{k_1 + \Sigma\, k f(x)\}(A - x)(B - x)\ \ldots,$$

waarin door $\Sigma\, k f(x)$ de veranderlijke katalytische invloeden worden aangegeven; hierbij wordt door den schrijver de opmerking gemaakt, dat hij geen algemeene methode kan aangeven om uit het waargenomen verloop van een bepaalde reactie iets te zeggen omtrent den vorm van de functie $f(x)$.

Bij de bestudeering van de omzettingen van saccharose door invertase en van salicine door emulsine, heb ik aangetoond [2]), dat de

1) Ostwald, Lehrbuch der Allgem. Chem. II, 2, p. 270.

2) Visser, Dissertatie, Amsterdam 1904. Binnenkort zal een vertaling daarvan in het Zeitschr. f. phys. Chem. worden opgenomen.

hierbij optredende veranderlijke katalytische invloeden door de invoering van een juiste maat voor de *intensiteit* van een katalysator, gedurende het geheele reactieverloop, konden worden aangegeven en het komt mij voor, dat de in mijn dissertatie aangegeven weg om die intensiteitsverandering van een katalysator gedurende het reactieverloop vast te stellen, een algemeene methode genoemd kan worden om bovengenoemde functie te bepalen.

Het eenvoudigste geval, dat zich laat denken, is wel dit, dat de intensiteitsverandering van den katalysator met de concentratie-verandering der stof, waarop zij inwerkt, standvastig is. In dat geval is:

$$-\frac{dI}{dC} = k_2,$$

dus:

$$I = k_1 - k_2\, C.$$

In deze vergelijking is $I = k_1$, wanneer $C = 0$ is, dus is k_1 de intensiteit van den katalysater als alles is omgezet, terwijl k_2 de toename is in intensiteit, wanneer de concentratie de eenheid kleiner wordt.

Schematisch kan dit aldus worden voorgesteld:

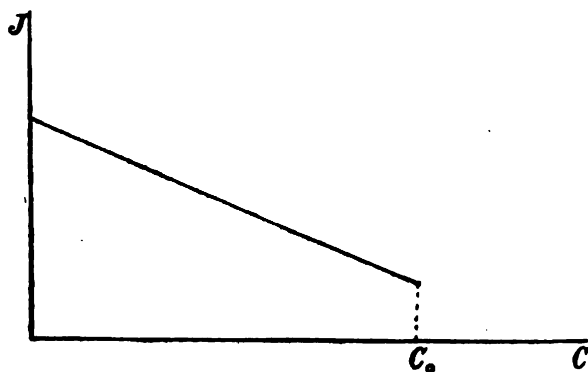


Fig. 1.

De reactievergelijking voor een monomoleculaire reactie, waarbij de intensiteit van een katalysator een rol vervult, kan worden voorgesteld door:

$$-\frac{dC}{dt} = k\, C\, I.$$

Voor het ondersteld geval dus door:

$$-\frac{dC}{dt} = k\,(k_1 - k_2\, C)\, C.$$

Dit is dezelfde vergelijking als door OSTWALD [1]) is opgesteld voor positieve auto-katalytische processen, maar het komt mij voor, dat door invoering van het intensiteitsbegrip de in de formules voorkomende constanten een meer omlijnde beteekenis krijgen.

Voor de negatieve auto-katalyse geldt dan:

$$\frac{dI}{dC} = k_2$$

$$I = k_1 + k_2 C$$

en hierin is weer k_1 de intensiteit, als alles is omgezet, en k_2 de afname in intensiteit, wanneer de concentratie met de eenheid vermindert.

Schematisch kan dit aldus worden voorgesteld:

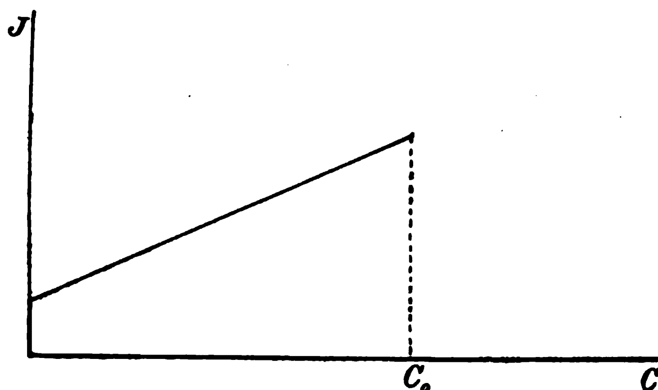


Fig. 2.

Onder positieve auto-katalyse heeft men dan te verstaan een toename in de intensiteit van den katalysator bij het voortgaan der reactie; onder negatieve auto-katalyse een afname in die intensiteit.

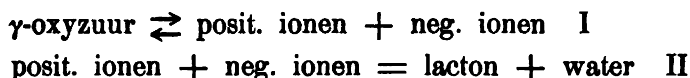
2. Als voorbeelden van reacties, waarbij auto-katalyse optreedt, kunnen gelden de vrijwillige omzettingen van oplossingen van γ-oxyzuren in hun lactonen. Het zuur is gesplitst in ionen en deze zouden, volgens de opvatting van PAUL HENRY [2]), die de omzetting bestudeerde van γ-oxyboterzuur en oxyvaleriaanzuur, het niet gesplitste deel van het oxyzuur omzetten en dus enkel en alleen katalytisch werken. Ik heb mij de vraag gesteld of deze omzettingen ook op te vatten zijn als ionenreacties, omdat het mij voorkomt, dat het rationeeler is deze omzettingen aldus op te vatten en als zoodanig te brengen onder de wetten der massawerking, daar wij niet weten

[1]) Lehrb. der Allgem. Chem. II, 2 p. 263 e. v.

[2]) Z. f. phys. Chem. X, p. 111 e. v.

wat katalyse eigenlijk is. Gebruik makende van de onderzoekingen van PAUL HENRY ben ik tot een zeer bevredigend resultaat gekomen.

Volgens deze opvatting is het oxyzuur op elk oogenblik in evenwicht met zijn ionen en deze zetten zich om in 't lacton, dus volgens 't schema:



γ-oxyzuur $\rightleftarrows$ posit. ionen + neg. ionen I

posit. ionen + neg. ionen = lacton + water II

Zooals reeds is gemeld, denkt PAUL HENRY zich deze omzetting zóó, dat alleen het niet gesplitste deel van het oxyzuur in lacton verandert en de ionen enkel en alleen katalytisch werken, want, zegt hij, voegt men HCl of H_2SO_4 toe, dan wordt de dissociatiegraad van het oxyzuur verminderd, d. w. z. het evenwicht wordt verschoven naar den kant van het oxyzuur en de concentratie van de negatieve ionen van het oxyzuur wordt geringer en wanneer nu het gedissocieerde deel van het zuur zich omzette, dan zou de reactiesnelheid onder deze omstandigheden niet zoo sterk stijgen. Het komt mij voor, dat deze redeneering niet juist is; de concentratie der neg. ionen van 't oxyzuur wordt geringer door toevoeging van H-ionen in den vorm van HCl, maar daartegenover staat, dat de concentratie der positieve H-ionen enorm stijgt en om de reactievergelijking op te stellen, moeten wij, als wij de reactie als ionenreactie opvatten, deze beide concentraties met elkaar vermenigvuldigen.

3. In de eerste plaats komen de vrijwillige omzettingen van de γ-oxyzuren ter sprake. Bij de opstelling van reactie-vergelijkingen moet men bedenken, dat de omzetting van γ-oxyzuren in lactonen niet volledig is.

Stel de concentratie van 't γ-oxyzuur bij den aanvang $= C_0$

„ „ „ „ „ „ na een tijd t $= C$

Stel, dat dan het deel p van 't oxyzuur in ionen is gesplitst, dan is de concentratie van 't oxyzuur $= (1-p)\,C$ en de concentratie der ionen $= pC$.

Volgens vergelijking I (pag. 3) is dan:

$$\frac{p^2C}{1-p} = k.$$

k is de dissociatie-constante van 't oxyzuur.

Stel de concentratie der ionen na een tijd $t = y$, dan is:

$$y = pC = \tfrac{1}{2}\{\sqrt{4kC + k^2} - k\}$$

Het schema:



posit. ionen + neg. ionen $\rightleftarrows$ lakton + water,

geeft als reactievergelijking, wanneer de conc. verandering van 't water verwaarloosd wordt,

$$-\frac{dy}{dt} = k_1 y^2 - k_2 (C_0 - C).$$

Hierin is

$$(C_0 - C) = \frac{kC_0 - y^2 - ky}{k}$$

de conc. van 't gevormde lacton.

De bovenstaande diff. vergelijking geeft na invoering van deze waarde voor $C_0 - C$ en na integratie

$$\gamma t = l\,(y - \alpha) - l\,(y - \beta) + const.$$

Voor $t = 0$ wordt $y = y_0$, d.i. de conc. der ionen bij den aanvang, en de vergelijking:

$$\gamma = \frac{1}{t}\, l \frac{(y-\alpha)(y_0-\beta)}{(y-\beta)(y_0-\alpha)}$$

Deze vergelijking is dezelfde, als in mijn dissertatie is afgeleid voor alle bimoleculaire reacties, waarbij een evenwicht optreedt.

Hierin is dus:

$y_0 = \frac{1}{2}\{\sqrt{4kC_0 + k^2} - k\}$ de aanvangsconc. der ionen,

$y = \frac{1}{2}\{\sqrt{4kC + k^2} - k\}$ de conc. der ionen na een tijd $= t$,

$\beta = y_\infty = \frac{1}{2}\{\sqrt{4kC_\infty + k^2} - k\}$ de eindconcentratie der ionen,

$\alpha = \frac{-\beta C_0}{C_0 - \beta}$. (zie pag. 14 van mijn dissertatie).

De C_0 en C werden vastgesteld door titratie met barytwater.

k is de dissociatie-constante van 't oxyzuur en kon uit geleidbaarheids-bepalingen worden vastgesteld.

4. Bij de vrijwillige omzetting van de oxyzuren is de C_∞ niet bepaald en dit is noodig om β en α te berekenen. De vraag doet zich dus voor, hoe men deze kan bepalen. In den evenwichtstoestand is $-\frac{dy}{dt} = 0$, dus:

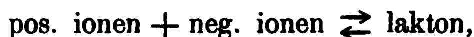
$$k_1 y_\infty^2 = k_2 (C_0 - C_\infty)$$

$$y_\infty = \tfrac{1}{2}\{\sqrt{4kC_\infty + k^2} - k\}, \text{ dus is}$$

$$2 \times \frac{k_2}{k_1} = \frac{2kC_\infty + k^2 - k\sqrt{4kC_\infty + k^2}}{C_0 - C_\infty}.$$

Hierin is C_0, de aanvangsconcentratie, bekend; eveneens k, de

dissociatie-constante. Kennen wij dus $\frac{k_2}{k_1}$, d.i. de reciproke waarde van de evenwichtsconstante van de omzetting:



pos. ionen + neg. ionen $\rightleftarrows$ lakton,

dan is C_∞ te berekenen.

Deze evenwichtsconstante is te vinden uit een serie bepalingen, waarbij de eindtoestand is vastgesteld van een bepaalde hoeveelheid oxyboterzuur, wanneer HCl werd toegevoegd, dus als werkzaam bestanddeel H-ionen. Op pag. 112 van zijn verhandeling zegt de schrijver, dat bij 20 cc. van het oxyzuur 5 cc. van het te onderzoeken zuur (HCl of H_2SO_4) werd gevoegd; volgens tabel 64 op pag. 116 wordt 5 cc. N. HCl toegevoegd, de oplossing wordt dus $\frac{1}{4}$ N. aan HCl en bij de totale splitsing van 't HCl in die concentratie ook $\frac{1}{4}$ N aan H-ionen.

In den evenwichtstoestand zijn dus de posit. H.-ionen van het γ-oxyzuur en die van 't HCl en de negat. ionen van het oxyzuur in evenwicht met het lacton.

Uit de gegevens van bovengenoemde tabel 64 kan men berekenen, dat $\frac{k_2}{k_1} = 1715 \times 10^{-9}$.

De omzetting van het oxyvaleriaanzuur voert ook tot een evenwicht; maar was van het oxyboterzuur in den evenwichtstoestand ± 65 °/₀ omgezet, van 't oxyvaleriaanzuur heeft zich dan 93 °/₀ omgezet.

Voor deze omzetting wordt gevonden voor:

$$\frac{k_2}{k_1} = 15 \times 10^{-7}.$$

Paul Henry verwaarloost bij deze omzetting het optredende evenwicht, omdat het zoover verschoven is naar den kant der splitsingsproducten. Wordt deze omzetting als ionenreactie opgevat, dan mag dit niet gebeuren, zooals uit de getallen op pag. 6 blijkt; immers de eindconc. der ionen is in 't eene geval 0.000701 en de beginconc. 0.002690 en in 't tweede geval de eindcon. der ionen 0.000501 en de beginconc. 0.001885.

De volgende tabellen, ontleend aan de serieën van bepalingen van Paul Henry, doen zien, dat bovenstaande reactievergelijking juist is.

Voor de vrijwillige omzetting van het γ-oxyboterzuur vindt men:

Tab. 92 en 93. PAUL HENRY. pag. 128.

$C_0 = 0.17166$

$\beta = 0\ 000741$

$\alpha = -0\ 000703$

t in uren.	y	γ.
0	0.001810	—
25	0.001742	0.00067
66	0.001634	71
120	0.001520	71
148½	0.001476	68
172	0.001448	66
219	0.001377	66
∞	0.000741	—

Tab. 94 en 95. PAUL HENRY. pag. 128

$C_0 = 0.3390$

$\beta = 0.001313$

$\alpha = -0\ 001318$

t in uren.	y	γ.
0	0.002549	—
24	0.002476	0.00085
48	0.002372	97
72	0.002274	107
123	0.002118	110
151½	0.002049	109
174½	0.002006	106
192	0.001925	119
∞	0.001313	—

Voor de vrijwillige omzetting van het γ-oxyvaleriaanzuur kunnen de volgende tabellen dienen.

Tab. 66. PAUL HENRY. pag. 118.

$C_0 = 0.3580$

$\beta = y_\infty = 0.000701$

$\alpha = -0.000703$

0	0 002690	—
240	0.002607	0.000032
450	0.002541	29
1170	0.002350	30
1500	0.002266	31
1890	0.002188	30
2840	0.002053	28
3530	0.001942	28
4310	0.001895	27
4940	0.001773	27
6170	0.001580	26
7740	0.001557	25
∞	0.000701	—

Tab 72 en 73. PAUL HENRY. pag. 121.

$C_0 = 0.1769$

$\beta = 0.000501$

$\alpha = -0.000502$

0	0.001885	—
390	0.001830	0.0000193
1170	0.001705	226
1860	0.001615	226
2640	0.001520	230
3300	0.001460	225
4080	0.001385	227
4710	0 001335	225
5550	0.001275	224
6900	0.001185	225
∞	0.000501	—

5. Door den schrijver is aangetoond, dat, wanneer zooveel van een vreemd zuur (HCl, H_2SO_4) wordt toegevoegd en daardoor de concentratie der H-ionen gedurende het geheele reactieverloop als constant beschouwd mag worden, de gewone reactievergelijking geldt, dus in dit geval die van de monomoleculaire reactie, waarbij een evenwicht optreedt.

Beschouwen wij deze reacties als ionenreacties, dan is gemakkelijk aan te toonen, dat in 't onderstelde geval die vergelijking voor den dag komt.

Is de concentratie van het oxyzuur op een bepaald tijdstip C, die der toegevoegde H-ionen $= C'$ en p het deel van het oxyzuur, dat in ionen is gesplitst, dan is : $C_{\text{oxyzuur}} = (1 - p)\, C$; $C_{\text{H-ionen}} = p\, C + C'$; $C_{\text{neg.ionen}} = pC$.

Het zuur is in evenwicht met zijn ionen, dus is:

$$\frac{p\,(pC + C')}{1 - p} = k.$$

Zijn zooveel H-ionen toegevoegd, dat men deze concentratie als standvastig mag beschouwen, dan is $pC + C'$ een constante en bovenstaande vergl. wordt:

$$\frac{p}{1 - p} = k',$$

d.w.z. welke waarde C, de conc. van 't oxyzuur, verkrijgt, p blijft standvastig en gedurende het geheele reactieverloop zal de conc. der negat. ionen hetzelfde deel bedragen van 't aanwezige oxyzuur. Wij hebben in dit geval dus:

neg. ionen + posit. ionen = lacton + water.

Stel de conc. der neg. ionen $= y$,

„ „ „ „ pos. „ $= C_H$,

dan is

als „ „ van het lacton $= C_L$,

en „ „ „ „ water $= C_W$,

$$-\frac{dy}{dt} = k_1\, C_H\, y - k_2\, C_W\, C_L = k'_1\, y - k'_2\, C_L = k'_1\, y - k'_2\, (C_0 - C);$$

immers C_H en C_W zijn als constant te beschouwen.

Hierboven is aangetoond, dat gedurende het reactieverloop

$$y = pC$$

$$\frac{dC}{dy} = \frac{1}{p}$$

Uit deze en de voorgaande vergelijking volgt, dat:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k_1'}{p}\, C - \frac{k_2'}{p}\, (C_0 - C) = k_1''\, C - k_2''\, (C_0 - C)$$

en dit is de diff. vergl. voor een monomol. reactie, waarbij een evenwicht optreedt.

6. Voegen wij in plaats van HCl of H_2SO_4 een zuur toe als azijnzuur, dat ten deele gesplitst is in ionen, dan worden wel H-ionen toegevoegd, maar dan is de concentratie der H-ionen gedurende het geheele reactieverloop niet meer als constant te beschouwen.

Stel de aanv. conc. van 't oxyzuur $= C_0$,
„ „ „ „ „ 't azijnzuur $= C'$,
„ de conc. van 't oxyzuur na een tijd $t = C$ en veronderstellen wij, dat een deel a van 't oxyzuur is gesplitst in ionen en een deel b van 't azijnzuur, dan is:

$$C_{\text{oxyzuur}} = (1-a)\,C; \qquad C_{\text{H-ionen}} = aC + bC'$$
$$C_{\text{azijnzuur}} = (1-b)\,C; \qquad C_{\text{neg. ionen oxyz.}} = aC$$
$$C_{\text{neg. ionen azijnz.}} = bC'$$

Op elk tijdstip is het oxyzuur in evenwicht met de H-ionen en zijn negatieve ionen, en evenzoo het azijnzuur, dus gelden de twee evenwichtsvergelijkingen:

$$\frac{a\,(aC+bC')}{1-a} = k_1 \quad \text{en} \quad \frac{b\,(aC+bC')}{(1-b)} = k_2.$$

De dissociatie-constanten k_1 en k_2 van 't oxyzuur en 't azijnzuur zijn nagenoeg gelijk, dus is $a = b$, en

$$\frac{a^2(C+C')}{1-a} = k \quad ; \quad k = 0.000207.$$

$$a = \frac{\sqrt{4k(C+C')+k^2} - k}{2\,(C+C')}$$

$$C_{\text{neg. ionen oxyz.}} = aC = \frac{C\,\{\sqrt{4k(C+C')+k^2} - k\}}{2\,(C+C')} = y.$$

$$C_{\text{H-ionen}} = a\,(C+C') = \tfrac{1}{2}\,\{\sqrt{4k(C+C')+k^2} - k\} = \frac{C+C'}{C}\,y.$$

Hieruit volgt, dat:

$$C = \frac{y}{2k}\{(y+k) + \sqrt{(y+k)^2 + 4k\,C'}\}.$$

Wij hebben weer:

neg. ionen + posit. ionen $\rightleftarrows$ lacton, dus:

$$-\frac{dy}{dt} = k_1\left(\frac{C+C'}{C}\right)y^2 - k_2\,(C_0 - C) =$$

$$= \frac{k\,k_1 + k_2}{2k}\left[(y+k) + \sqrt{(y+k)^2 + 4k\,C'}\,\right]y - k\,k_1\,y - k_2\,C_0.$$

Stel $$y + k + \sqrt{(y+k)^2 + 4kC'} = z,$$

dan is: $$y = \frac{z^2 - 4kC'}{2z} - k$$

en $$\frac{dy}{dz} = \frac{z^2 + 4kC'}{2z^2}$$

en wanneer wij $\frac{2k}{kk_1 + k_2} = N$ stellen,

$$-\frac{1}{N} \cdot \frac{dt}{dz} = \frac{z^2 + 4kC'}{z \left\{ (z^2 - 2kz - 4\kappa C')(z - Nkk_1) - 2Nk_2 C_0 z \right\}} =$$

$$= \frac{z^2 + 4kC'}{z^3 - (Nkk_1 + 2k)z^2 + 2(Nk^2k_1 - 2kC' - Nk_2C_0)z + 4Nk^2k_1C'} =$$

$$= \frac{p}{z} + \frac{q}{z-\alpha} - \frac{r}{z-\beta} + \frac{s}{z-\gamma}.$$

Dus is:

$$\alpha + \beta + \gamma = Nkk_1 + 2k \ (a); \ \alpha\beta + \alpha\gamma + \beta\gamma = 2(Nk^2k_1 - 2kC' - Nk_2C_0) \ (b);$$

$$-\alpha\beta\gamma = 4\,Nk^2k_1C' \quad \ldots\ldots\ldots \quad (c)$$

Uit (b) en (c) volgt:

$$\alpha + \gamma = \frac{2\beta(Nk^2k_1 - 2kC' - Nk_2C_0) + 4Nk^2k_1C'}{\beta^2} \quad \ldots \quad (d)$$

$$\alpha\gamma = -\frac{4Nk^2k_1C'}{\beta} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (e)$$

Uit (a) en (d) volgt:

$$\beta^3 - (Nkk_1 + 2k)\beta^2 - 2\beta(Nk^2k_1 - 2kC' - Nk^2C_0) - 4Nk^2k_1C' \quad . \quad (f)$$

Is er evenwicht, dan wordt $-\frac{dz}{dt} = 0$ en dit gebeurt, wanneer de noemer van bovenstaande diff. vergel. nul wordt. De vergelijking, die men dan in z verkrijgt is dezelfde als vergelijking (f) in β, dus is $\beta = z_\infty$ (de waarde van z, als er evenwicht is ingetreden).

De waarde voor N weer in vergelijking (f) invoerende, verkrijgt men:

$$\beta^3 = \left\{ \frac{2k^2}{k + \frac{k_2}{k_1}} + 2k \right\} \beta^2 - \left\{ \frac{2k^3}{k + \frac{k_2}{k_1}} - 2kC' - \frac{2k \cdot \frac{k_2}{k_1} \cdot C_0}{k + \frac{k_2}{k_1}} \right\} 2\beta - \frac{8k^3C'}{k + \frac{k_2}{k_1}} . (g)$$

Voor de constanten p, q, r en s vindt men:

$$p = -\frac{4kC'}{\alpha\beta\gamma} \;;\; q = \frac{\alpha^2 + 4kC'}{\alpha(\alpha-\gamma)(\alpha-\beta)} \;;\; r = \frac{\beta^2 + 4kC'}{\beta(\alpha-\beta)(\beta-\gamma)} \text{ en } s = \frac{\gamma^2 + 4kC'}{\gamma(\alpha-\gamma)(\beta-\gamma)}.$$

De volgende tabellen zijn ontleend aan de waarnemingen van PAUL HENRY over de inwerking van azijnzuur op oxyvaleriaanzuur.

Daarvoor is $k = 0.0000207$ en $\frac{k_2}{k_1} = 15 \times 10^{-7}$ (zie pag. 5), dus bij gegeven C_0, (aanv. conc. van 't oxyzuur) en C' (conc. van het azijnzuur) is uit vergl. (g) β te berekenen. Uit (d) en (e) zijn dan α en γ te berekenen.

Voor deze omzetting wordt de reactie vergelijking

$$\frac{k\,k_1 + k_2}{2k} \times t = p\,l\frac{z_0}{z} + q\,l\frac{z_0 - \alpha}{z - \alpha} - r\,l\frac{z_0 - \beta}{z - \beta} + s\,l\frac{z_0 - \gamma}{z - \gamma}.$$

Tab. 74 en 75. PAUL HENRY. pag. 123.		Tab. 76 en 77. PAUL HENRY. pag. 123.	
$C_0 =$ 0.1708	$p =$ 26976,89	$C_0 =$ 0.1795	$p =$ 25905,42
$C' =$ 0.2058	$q = -$ 232,46	$C' =$ 0.01977	$q = -$ 497,543
$\beta =$ 0.0041945	$r = -$ 233,84	$\beta =$ 0.001653	$r = -$ 499,052
$\alpha = -$0.004153	$s = -$27005,45	$\alpha = -$0.001597	$s = -$25906,92
$\gamma =$ 0.000035		$\gamma =$ 0.000024	

t in uren.	z	$\frac{k\,k_1 + k_2}{2k}$	t in uren.	z	$\frac{k\,k_1 + k_2}{2k}$
0	0.005495	—	0	0.004083	—
210	0.005439	0.014	390	0.003947	0.0126
390	0.005349	21	1170	0.003706	128
1170	0.005226	21	1860	0.003521	128
1860	0.004953	21	2640	0.003330	127
2640	0.004806	21	3300	0.003206	128
3300	0.004692	22	4080	0.003082	126
4080	0.004591	23	4710	0.002987	125
4710	0.004529	23	5550	0.002859	127
5550	0.004435	25			

Ook deze tabellen geven bevredigende waarden voor de reactie-constanten.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt een mededeeling aan van den Heer PH. KOHNSTAMM: *„Een formule voor den osmotischen druk in geconcentreerde oplossingen, wier damp de gaswetten volgt".*

(Mede aangeboden door den Heer P. ZEEMAN).

§ 1. De formule voor den osmotischen druk kan men op tweeërlei wijze afleiden: langs thermodynamischen en kinetischen weg. Die beide tegenover elkaar plaatsende bedoel ik geenszins een volstrekte tegenstelling, integendeel geloof ik — een meening die ik binnenkort elders meer uitvoerig hoop te ontwikkelen — dat zonder een op kinetische beschouwingen gebaseerde toestandsvergelijking de thermodynamica haar arbeid zelfs niet kan aanvangen, en dat men dus slechts van een tegenstelling van „zuiver kinetische" en „thermodynamisch-kinetische" beschouwingen kan spreken.

Niet talrijk zijn degenen die getracht hebben langs thermodynamischen weg formules voor den osmotischen druk van meer geconcentreerde oplossingen te vinden. Alleen HONDIUS BOLDINGH [1]) en daarna VAN LAAR [2]) hebben er op gewezen, dat uit de leer van den thermodynamischen potentiaal blijkt, dat de concentratie van de oplossing niet in den vorm x, maar als log $(1—x)$ behoort in rekening gebracht te worden, en dat voor volgende benadering een correctie-term van den vorm ax^2 moet worden aangebracht, en in den laatsten tijd is de laatstgenoemde opnieuw met groote warmte voor die uitkomst in het strijdperk getreden.

Talrijker zijn de pogingen om langs direkten, moleculairtheoretischen weg den osmotischen druk in geconcentreerde oplossingen te bepalen; ik noem die van BREDIG [3]), NOYES [4]), BARMWATER [5]), WIND [6]).

Dit feit is verrassend omdat VAN 'T HOFF zelf, al heeft hij een bepaalde opvatting over het wezen van den osmotischen druk, zijn vergelijkingen toch nooit daarop heeft durven baseeren, maar zeer nadrukkelijk als grondslag voor zijn leer van den osmotischen druk heeft aangewezen de thermodynamische beschouwingen, door middel waarvan hij den osmotischen druk uit de gaswetten afleidt. En het is te meer verrassend, omdat al die pogingen zich beroepen op den

1) Diss. Amsterdam 1893.
2) Zsch. phys. Ch. **15**, 466 (1894).
3) Zsch. phys. Ch. **4**, 444.
4) Zsch. phys. Ch. **5**, 53.
5) Zsch. phys. Ch. **28**, 115.
6) Arch. Néerl. (2) **6**, 714.

gedachtengang, die VAN DER WAALS tot zijn toestandsvergelijking voerde, terwijl VAN DER WAALS zelf toch duidelijk getoond heeft, dat naar zijn meening de osmotische druk niet aldus moet gezocht worden, maar langs thermodynamischen weg, in verband met de door hem gegeven toestandsvergelijking. Dat men desondanks zoo vaak den anderen weg ingeslagen heeft, schijnt mij opmerkelijk om de grootere voorliefde, die er uit spreekt voor zuiver kinetische beschouwingen. De redenen, waarom ik deze voorliefde in dit geval niet deel, zullen blijken uit een andere mededeeling, in dit Verslag voorkomende; hier wil ik mij houden aan de thermodynamische methode, speciaal in den door VAN DER WAALS aangegeven vorm.

§ 2. In § 18 van zijn Théorie Moléculaire behandelt VAN DER WAALS het geval, dat van een binair mengsel de eene komponent zich door een gegeven ruimte kan uitbreiden, terwijl de andere beperkt is tot een deel van die ruimte. Hij toont aan, dat dan voor evenwicht vereischt is een drukverschil tusschen de deelen dier ruimte, dat voor verdunde oplossingen de waarde heeft, die de wet van VAN 'T HOFF aangeeft. Daarbij wordt gebruik gemaakt van een onderstelling, die zeer plausibel is (en die zich trouwens op dezelfde manier als de evenwichtsvoorwaarde in het algemeene geval laat bewijzen), dat n.l. het evenwicht bereikt is, als de thermodynamische potentiaal van het diosmeerende bestanddeel in beide deelen der ruimte gelijk is. Die voorwaarde zal ik hier toepassen op een binair mengsel van willekeurige bestanddeelen en willekeurige concentratie, waarvan de damp de gaswetten volgt, en dat door een semipermeabelen wand in evenwicht is met de eene komponent in zuiveren toestand onder den druk van haar eigen damp. Hoe zulk een evenwicht in een bepaald geval in werkelijkheid bereikt zou kunnen worden, en of dit mogelijk zou zijn, behoeven wij daarbij niet te bespreken.

§ 3. Wij stellen, dat $(1-x)$ diosmeerende en x niet-diosmeerende moleculen aanwezig zijn, dan is de thermodynamische potentiaal der diosmeerende stof in het mengsel:

$$M_1\,\mu_1 = \psi - v\left(\frac{\partial\psi}{\partial v}\right)_x - x\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_v =$$

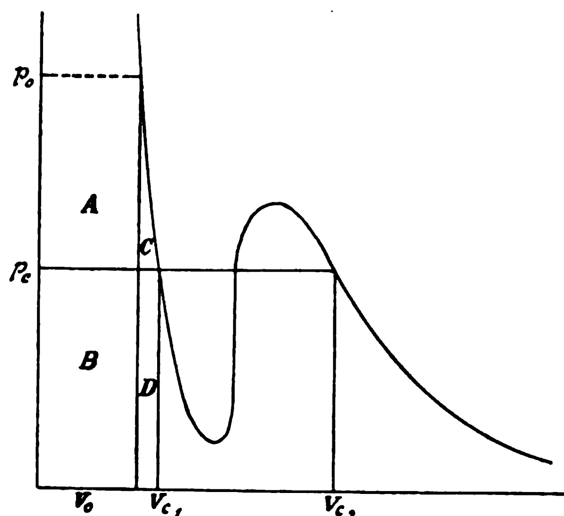
$$= \int_v^\gamma p\,dv + p\,v + MRT\,l\,(1-x) - x\int_v^\gamma \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} dv + F(T)$$

waarin de integraties moeten uitgestrekt worden van een volume γ, zoo groot, dat alle wetten der ideale gassen daar van toepassing zijn tot het volume in quaestie, terwijl $F(T)$ een temperatuurfunctie is, die hier slechts als additieve constante optreedt. Om nu de integraties

te kunnen uitvoeren hebben wij — zooals boven reeds gezegd werd — een toestandsvergelijking $p = f(v, T)$ noodig.

Ik zal daartoe aannemen de vergelijking van VAN DER WAALS met constante b; al ontvangen wij zoo ook zeker geen strikt juiste uitkomsten, wij zullen althans kunnen oordeelen over de grootheden die in de formule moeten optreden.

§ 4. Zij nu in Fig. 1 aangegeven de isotherm van het mengsel, terwijl de horizontale lijn getrokken is volgens den bekenden regel van MAXWELL [1]); de druk door die lijn aangegeven is dus wat VAN DER WAALS den coïncidentiedruk van het mengsel noemt en aanduidt met het teeken p_c. De volumina aan het uiteinde van die lijn noemen wij v_{c_1} en v_{c_2}, terwijl door p_0 en v_0 voorgesteld worden druk en volume van het mengsel, op de genoemde wijze in evenwicht.



Nu kunnen wij de integraal $\int_{v_0}^{\gamma} p dv$ splitsen in drie deelen:

$$\int_{v_0}^{v_{c_1}} p dv + \int_{v_{c_1}}^{v_{c_2}} p dv + \int_{v_{c_2}}^{\gamma} p dv$$

Voor de middelste kunnen wij schrijven:

---

[1]) Door een vergissing met het cliché is deze lijn hier veel te hoog getrokken. Ook de vorm der isotherm is gebrekkig weergegeven. Maar de figuur is ook geheel schematisch bedoeld.

$$\int_{v_{c_1}}^{v_{c_2}} pdv = p_c\,(v_{c_2} - v_{c_1})$$

Daar volgens onderstelling de damp de gaswetten volgt, is:

$$p_c\, v_{c_2} = MRT$$

Om dezelfde reden kunnen wij in de derde integraal p vervangen door MRT/v. De integratie uitvoerende krijgen wij dan $MRT log \gamma / v_{c_2}$ waarvoor wij ook kunnen schrijven $MRT\, log\, p_c/p_\gamma$. We krijgen dus:

$$\int_{v_0}^{\gamma} pdv + p_0\, v_0 = \int_{v_0}^{v_{c_1}} pdv + p_0\, v_0 - p_c\, v_{c_1} + MRT + MRT\; l\, p_c/p_\gamma .$$

§ 5. Beschouwen wij de eerste drie termen. De eerste is in de figuur voorgesteld door het vak $C + D$, de tweede door $A + B$, de derde door $B + D$. De drie termen samen zijn dus $A + C$. Is nu de damp, zooals wij onderstelden, zeer verdund en dus de temperatuur ver van de kritische, derhalve ook de isotherm zeer steil bij het uittreden uit de grenslijn (of juister bij den druk p_c, die echter aan de vloeistofkant slechts zeer weinig van de grenslijn verwijderd is), dan kunnen wij C tegen A verwaarloozen, en dat met te meer recht naarmate de druk p_0 hooger, dus het mengsel in quaestie geconcentreerder is. Immers $C = \int_{v_0}^{v_{c_1}} pdv - D$. Voeren wij in

$$p = \frac{MRT}{v - b_x} - \frac{a_x}{v^2}$$

en integreeren wij, dan krijgen wij:

$$\frac{C}{A} = \frac{MRT\, l\,(v_{c_1} - b) + \frac{a}{v_{c_1}} - MRT\, l\,(v_0 - b) - \frac{a}{v_0} - \left(\frac{MRT}{v_{c_1} - b} - \frac{a}{v_{c_1}^2}\right)(v_{c_1} - v_0)}{\left(\frac{MRT}{v_0 - b} - \frac{a}{v_0^2}\right) v_0 - \left(\frac{MRT}{v_{c_1} - b} - \frac{a}{v_{c_1}^2}\right) v_0}$$

Komen wij bij zeer hooge drukken, dan nadert $v_0 - b$ tot nul en worden dus teller en noemer beide oneindig, maar de noemer van hooger orde dan de teller. Trouwens reeds aan den vorm der isotherm, die steeds steiler gaat loopen, is het te zien, dat wij door C tegen A te verwaarloozen percentsgewijs kleiner fout maken hoe hooger p_0. En dat de verwaarloozing bij kleine osmotische drukken geoorloofd is zal wel geen betoog behoeven. We kunnen dus voor de drie in deze § behandelde termen zetten:

$$A = (p_o - p_c)\, v_o.$$

§ 6. Er blijft nog te berekenen de term $\int\limits_{v}^{\gamma} \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} dv$. Ook deze integraal splitsen wij weer in drieen : $\int\limits_{v_o}^{v_{c_1}} + \int\limits_{v_{c_1}}^{v_{c_2}} + \int\limits_{v_{c_2}}^{\gamma}$. De laatste integraal is nu nul, volgens de wet van Avogrado. De middelste vinden wij uit de boven reeds gebruikte verg. :

$$\int\limits_{v_{c_1}}^{v_{c_2}} p dv = p_c\,(v_{c_2} - v_{c_1})$$

door te differentieeren, in aanmerking nemende, dat de grenzen van de integraal functies van x zijn. Wij krijgen :

$$\int\limits_{v_{c_1}}^{v_{c_2}} \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} dv + \left[p \frac{\partial v_c}{\partial x}\right]_1^2 = \frac{\partial p_c}{\partial x}\,(v_{c_2} - v_{c_1}) + p_c \frac{\partial v_{c_2}}{\partial x} - p_c \frac{\partial v_{c_1}}{\partial x}.$$

Nu is aan de grenzen van de integraal p juist p_c; we houden links en rechts dus alleen de eerste leden over.

Ten slotte het eerste stuk $\int\limits_{v_0}^{v_{c_1}} \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right) dv$. Daar wij $\int\limits_{v_o}^{v_{c_1}} p dv$ hebben kunnen verwaarloozen, zou men misschien kunnen meenen, dat ook dit stuk weggelaten kon worden. Maar, daar uit de toestandsvergelijking volgt :

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{MRT}{(v-b)^2}\frac{db}{dx} - \frac{da/dx}{v^2},$$

blijkt deze integraal van hooger orde te zijn dan de andere voor kleine waarden van $v-b$. We behouden dus dit stuk. De integratie uitvoerende krijgen wij :

$$-\left[\frac{MRT}{v-b}\frac{db}{dx} - \frac{da/dx}{v}\right]_{v_o}^{v_{c_1}}.$$

Hierin kunnen wij $MRT/v-b$ vervangen door $p + a/v^2$, zoodat onze uitdrukking voor den thermodynamischen potentiaal wordt :

$$M_1\mu_1 = MRT\,l\,(1-x) + p_o v_o - p_c v_o + MRT + MRT\,l p_c/p_\gamma - x\frac{\partial p_c}{\partial x}(v_{c_2} - v_{c_1}) +$$
$$+ x\frac{db}{dx}(p_c - p_o) + x\frac{db}{dx}\left\{\frac{a}{v_{c_1}^2} - \frac{a}{v_o^2}\right\} - x\frac{da}{dx}\left\{\frac{1}{v_{c_1}} - \frac{1}{v_o}\right\} + F(T).$$

§ 7. Deze waarde moeten wij nu gelijk stellen aan den thermodynamischen potentiaal van de diosmeerende stof in zuiveren toestand. Daar we deze onder den druk van haar eigen damp denken is de te berekenen grootheid even groot als de thermodynamische potentiaal van den verzadigden damp, d.w.z.

$$\int_{v_g}^{\gamma} pdv + p_g v_g + F(T)$$

waar we door den index g aangeven, dat de grootheid op de grenslijn moet genomen worden. Nu is wegens de onderstelde geldigheid der gaswetten :

$$\int_{vg}^{\gamma} pdv + p_g v_g = MRT\, l p_g/p_\gamma + MRT$$

Stellen wij de hier verkregen uitdrukking gelijk aan die uit de vorige §, dan vallen $F(T)$, MRT en $MRT\, log p_\gamma$ aan beide zijden tegen elkaar weg. Wat we overhouden kunnen we aldus schrijven :

$$(p_o - p_c)\left(v_o - x\frac{db}{dx}\right) = -MRT\, log\frac{p_c(1-x)}{p_g} + x\frac{\partial p_c}{\partial x}(v_{c_2} - v_{c_1}) +$$
$$+ x\frac{da}{dx}\left(\frac{1}{v_{c_1}} - \frac{1}{v_o}\right) + x a \frac{db}{dx}\left\{\frac{1}{v_{c_1}^2} - \frac{1}{v_o^2}\right\}$$

Nu kunnen v_{c_1} en v_o nooit veel schelen. Bedraagt de osmotische druk van een waterige oplossing bijv. 1000 Atm. dan verschillen deze volumina nog slechts enkele percenten. In de beide laatste termen, die zelve slechts correctietermen zijn, kunnen wij dus in elk geval $v_{c_1} = v_o$ stellen, zoodat die termen wegvallen. Voorts kunnen wij v_{c_1} tegen v_{c_2} verwaarloozen en voor v_{c_2} schrijven $MRT log p_c$. Daardoor wordt onze verg. :

$$p_o - p_c = -\frac{MRT}{v_o - x\frac{db}{dx}}\left\{log\frac{p_c(1-x)}{p_g} - x\frac{dlogp_c}{dx}\right\}$$

De nog overgebleven v_o mogen wij natuurlijk niet door v_{c_1} vervangen, vooreerst omdat die uitdrukking hier in den hoofdterm staat, vervolgens omdat de vervanging van v_o door v_{c_1} zich in een term van de orde $1/v—b$ natuurlijk veel meer doet gevoelen dan in $1/v$. Maar in elk geval zal altijd, wanneer men werkelijk met

osmotische drukken te doen heeft, de druk nooit zoo groot zijn dat men niet zonder eenig bezwaar v_o zou mogen berekenen met behulp van den compressibiliteitscoëfficient van de verzadigde vloeistof.

§ 8. De grootheid $p_o—p_c$, die wij gevonden hebben, is niet identiek met den osmotischen druk; deze is veeleer $p_o—p_g$, maar de overgang van de eene grootheid op de andere is zonder eenig bezwaar. Verwaarloozen wij in onze formule de termen, die met x vermenigvuldigd zijn, tegen die waarin dit niet het geval is, stellen wij $p_c=p_g$, en nemen wij v_g, in stede van v_o, wat voor zeer verdunde oplossingen geoorloofd is, dan krijgen wij:

$$P=p_o-p_g=-\frac{MRT}{v_g}\log\left(1-x\right)$$

wat bij ontwikkeling van den log. en weglaten van de hoogere machten de bekende formule van VAN 'T HOFF geeft.

Het zij mij vergund er op te wijzen, dat ook een meer nauwkeurige behandeling den logarithmischen vorm oplevert, waarvoor BOLDING en VAN LAAR zijn opgekomen — en dat dit zoo moest zijn viel ook niet te betwijfelen —, maar dat zij tevens toont, dat VAN LAAR te absoluut sprak [1]), toen hij beweerde, dat in den noemer v_g (of v_o) nooit een correctieterm behoeft aangebracht te worden in verband met de grootte der moleculen.

In de tweede plaats wijs ik er op, dat wij den osmotischen druk vinden uitsluitend uitgedrukt in wat VAN DER WAALS genoemd heeft thermische grootheden. Het in aanmerking nemen van de verdunningswarmte of andere warmtehoeveelheden, 't welk VAN 'T HOFF [2]) voor geconcentreerde oplossingen noodig schijnt te achten en EWAN [3]) uitgevoerd heeft, blijkt niet noodig te zijn. Ook wanneer wij alle ingevoerde verwaarloozingen vermeden hadden, dus niet aangenomen hadden, dat de damp de gaswetten volgt, noch dat in sommige termen $v_o=v_{c_1}$ mag gesteld worden, noch dat het stuk C tegen A verwaarloosd mag worden, noch ten slotte (het belangrijkste) dat b als constant beschouwd mag worden, zouden wij klaarblijkelijk niet met eenige warmtehoeveelheid te doen hebben gekregen. Dit schijnt mij van belang, omdat èn theoretisch, èn experimenteel de calorische grootheden zoo veel moeilijker toegankelijk zijn dan de thermische.

---

[1]) l. c.

[2]) K. Svenska Vet. Ak. Hand. **21.** Aangehaald bij EWAN Zsch. phys. Ch. **14** 409 en 410.

[3]) Zsch. phys. Ch. **14**, 409 en **31**, 22.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt een mededeeling aan van den Heer PH. KOHNSTAMM: „*Kinetische afleiding van* VAN 'T HOFF'S *wet voor den osmotischen druk in een verdunde oplossing.*"

(Mede aangeboden door den Heer P. ZEEMAN).

§ 1. Wanneer wij afzien van meer ingewikkelde theorieën als die van POYNTING[1]), die den osmotischen druk wil verklaren uit een associatie van oplosmiddel en opgeloste stof, en die van BACKLUND[2]), die er zelfs aethergolven voor schijnt[3]) noodig te hebben, zijn omtrent het wezen van den osmotischen druk hoofdzakelijk twee theorieën ontwikkeld; de statische en de kinetische. De eerste theorie vindt ijverige verdedigers in PUPIN[4]) en BARMWATER[5]); dat zij zich nauwkeurig rekenschap gegeven hebben van hun beweringen schijnt mij twijfelachtig. Althans de laatste geeft als bezwaar tegen de kinetische natuur van den osmotischen druk aan: „Ein molekulares Bombardement in einer Flüssigkeit ist mir immer etwas sonderbar vorgekommen"; desondanks beschouwt hij de toestandsvergelijking van VAN DER WAALS geenszins als een „sonderbar" staaltje van valsch vernuft, maar als een navolgenswaardig voorbeeld. Hoe dit zij, wie niet geheel breken wil met al onze voorstellingen omtrent heterogeen evenwicht zal wel zulk een toestand nooit anders dan statistisch, d. w. z. als een stationairen toestand van een groot aantal bewegende deeltjes kunnen verklaren. Dit neemt natuurlijk niet weg, dat de vraag gesteld kan worden welke krachten noodig zijn om dien evenwichtstoestand in 't leven te roepen. Daarin ligt opgesloten, dat de aanhangers der statische theorie niet ten eenen male ongelijk behoeven te hebben wanneer zij beweren, dat de oorzaak van den osmotischen druk in aantrekkingskrachten te zoeken is. Over dit punt zal ik nog een enkele opmerking maken aan het einde van deze mededeeling.

§ 2. Veel belangrijker dan deze statische theorie van den osmotischen druk is de kinetische. De groote meerderheid van haar aanhangers (over enkele uitzonderingen spreek ik straks) baseert zich op de experimenteel en thermodynamisch bewezen gelijkheid van den osmotischen druk en den gasdruk (den druk, dien de molekulen van de opgeloste stof in dezelfde ruimte zouden uitoefenen

[1]) Phil. Mag. **42**, 289.
[2]) Lunds Univ. Aarsskrit **40**.
[3]) Ik ken zijn stuk alleen uit een referaat in de Beibl. **29**, 375.
[4]) Diss. Berlijn 1889.
[5]) Diss. Kopenhagen 1898 en Zsch. phys. Ch. **28**, 115.

als zij daar alleen en in verdunden gastoestand aanwezig waren) en leidt daaruit af, dat beide dezelfde oorzaak hebben in dien zin, dat de opgeloste stof in beide gevallen in denzelfden toestand aanwezig is en dus ook gelijke werking uitoefent; dit wordt dan zoo ongeveer uitgedrukt, dat het oplosmiddel de opgeloste stof in den verdunden gastoestand overvoert. Die opvatting schijnt mij dubbel merkwaardig; vooreerst omdat zij vrij wel de algemeen heerschende schijnt te zijn [1]), vervolgens omdat alleen zij mij schijnt te kunnen verklaren, waarom de leer van den osmotischen druk zoo snel populair is geworden, terwijl GIBBS' methode ter oplossing van dezelfde vraagstukken nauwelijks de aandacht trok. Inderdaad bezit de genoemde opvatting alle eigenschappen voor een groote populariteit: zij schijnt een eenvoudige, zeer aanschouwelijke verklaring te geven van de zoo frappante door VAN 'T HOFF ontdekte wet; zij knoopt aan aan de een ieder bekende gaswetten; zij schijnt in den osmotischen druk een grootheid te leeren kennen, die even karakteristiek is voor den opgelosten toestand als de ons allen bekende uitwendige druk voor een gas. Daartegenover legt het nauwelijks gewicht in de schaal, dat die „verklaring" toch eigenlijk een woordverklaring is, die juist in 't midden laat wat eigenlijk verklaard moet worden, n.l. hoe het

[1]) Een bewijs voor deze meening valt uit den aard der zaak moeilijk te leveren, daarom slechts de volgende citaten tot staving ervan.

"If we look a little more closely into the matter we find that in the case of dilute solutions, at least, there is far more likelihood of the dissolved substance being in a condition comparable with that of a gas." (WALKER, Introduction to Physical Chemistry, 148).

„Ich glaube dargethan zu haben — *im Gegensatz zu der zur Zeit allgemeinen Auffassung* — dass es nicht notwendig ist eine freie Bewegung der gelösten Moleküle wie für die Gase anzunehmen. Wenn ein fester Körper in einer Flüssigkeit gelöst, oder eine Flüssigkeit mit einer anderen gemengt wird, so wird eine neue F l ü s s i g k e i t erhalten, von deren Molekülen es nicht gestattet ist, andere Beweglichkeit anzunehmen, als diejenige, die Flüssigkeiten charakterisiert." (BARMWATER l. c. pag. 143). „Aus den klassischen Arbeiten von VAN 'T HOFF und ARRHENIUS geht nun hervor, dass die Körper bei Gegenwart von Lösungsmittel thatsächlich mehr oder minder dem Gaszustand näher gerückt werden," en even te voren: „Andererseits konnte ich mir .... nicht verhehlen, dass gerade diese Gegenwart und Einwirkung des L ö s u n g s m i t t e l s doch die n o t w e n d i g e V o r b e d i n g u n g für den Eintritt des gasähnlichen Zustandes sei; .... daher ist aber ein gasähnlicher (also kinetischer) Zustand nur unter dieser Einwirkung vorhanden und hört sofort auf, sobald diese Einwirkung beseitigt ist. *Es sei betont, dass diese Auffassung durchaus nichts Neues bietet, dass sie vielmehr wohl einem Jeden eigen ist, der den Begriff des osmotischen Druckes kennen gelernt hat.*" BREDIG. l.c. pag. 445 en 444). De cursiveeringen zijn van mij, de spatieeringen van de geciteerde auteurs.

Eindelijk zie men VAN LAAR's Voordracht in 't Bataafsch Genootschap pag. 2 en 3 en het daar aangehaalde voorbeeld.

komt, dat het oplosmiddel die werking op de opgeloste stof uitoefent. Erger echter is het, dat die verklaring ten eenen male in strijd is met al wat wij van vloeistoffen en gassen weten, en als volkomen onhoudbaar moet worden gequalificeerd. Immers denken wij ons slechts de bekende osmotische proef met een glazen klok, die, van onderen door een membraan gesloten, gevuld is met rietsuikeroplossing en geplaatst in een bekerglas met zuiver water, dat zoolang naar binnen dringt tot het evenwicht is ingetreden. Ware nu de druk P, die op de membraan uitgeoefend wordt, een gevolg van het feit, dat de opgeloste stof zich in de klok in een toestand bevond, die meerdere of mindere overeenkomst met den gastoestand heeft, dan zouden die moleculen van de opgeloste stof ook op den glaswand van de klok denzelfden druk moeten uitoefenen, m. a. w. de watermoleculen zouden op dien wand binnen en buiten denzelfden druk (van 1 Atm.) uitoefenen. Dit nu is een geheel onaannemelijk resultaat, zooals direkt uit het volgende blijkt. Denken wij dezelfde oplossing als in de klok opgesloten in een vat met zuiger onder den druk van haar verzadigden damp $p_g - \Delta p_g$ waar Δp_g de „dampdrukvermindering" is. De rietsuikerdeeltjes dragen tot dien druk niets of zoo goed als niets bij [1]) zooals blijkt uit het feit, dat zij niet of zoo goed als niet in damp overgaan kunnen; de geheele druk wordt geleverd door de waterdeeltjes. Nu persen wij de vloeistof samen tot zij een druk $P + p_g$ gekregen heeft, zij is nu in volkomen denzelfden toestand als de vloeistof in de klok wanneer wij afzien van de onmiddellijke omgeving van de membraan. In de zooeven aangenomen onderstelling zouden nu de waterdeeltjes tegen den zuiger een druk p_g uitoefenen, de suikerdeeltjes een druk P, d. w. z. de druk van de laatste zou met een ongeveer 1000 maal zoo groot bedrag zijn toegenomen als die van de eerste, terwijl hun aanvankelijke druk minstens honderdduizendmaal kleiner was. En het resultaat zou zijn, dat de, stel 2, suikerdeeltjes, die op de 1000 waterdeeltjes aanwezig zijn, een dubbel zoo grooten druk zouden uitoefenen als deze 1000 te zamen. Het is geheel buiten twijfel, dat de druk $P + p_g$ op den zuiger of den glaswand der klok uitsluitend door de watermoleculen wordt uitgeoefend, en wanneer hij dit bedoelde had LOTHAR MEYER zeker gelijk toen hij beweerde [2]), dat de osmotische druk een gevolg was van de botsingen van het oplosmiddel.

Ook in dit opzicht laat de theorie van het gasachtig karakter der opgeloste stof ons geheel in den steek, dat zij volkomen in het duister laat, waarom dan in een geïsoleerde oplossing, bijv. een rietsuiker-

---

[1]) Misschien zou de druk dier deeltjes zelfs wel blijken negatief te zijn.

[2]) Zsch. Phys. Ch. 5, 23.

oplossing, die wij in een bekerglas aan de lucht hebben staan, niets bespeurd wordt van het gasachtig karakter der opgeloste stof. Want dat in dit geval oplosmiddel en opgeloste stof minder innig met elkaar in aanraking zijn dan bij de osmotische proef, kan toch niet in ernst beweerd worden.

§ 3. Kunnen wij dus de verklaring der wetten van den osmotischen druk niet zoeken in een bijzonderen toestand van de stof, eigen aan verdunde oplossingen, dan eischt met te meer klem het zoo merkwaardige door VAN 'T HOFF geformuleerde feit een verklaring.

Geen minderen dan LORENTZ [1]) en BOLTZMANN [2]) hebben pogingen daartoe aangewend, toch schijnt ook door hun arbeid het vraagstuk mij nog niet geheel opgelost. Trouwens daarmede ben ik in overeenstemming met Prof. LORENTZ' eigen meening; in den aanhef van zijn stuk qualificeert hij het als een „freilich nur zum Teil gelungene Untersuchung". Slechts over de redenen van die gedeeltelijke mislukking zal ik waarschijnlijk van Prof. LORENTZ in meening verschillen. Wat toch is het geval? Het gedrag van vloeistoffen wordt volkomen beheerscht door het optreden van de grootheden a en b in de toestandsvergelijking. Alleen een opgeloste stof in verdunden toestand schijnt zich daarvan te emancipeeren, blijkens de wet van VAN 'T HOFF, waarin noch de eene, noch de andere optreedt. Dit feit eischt verklaring. Nu is het niet moeilijk in te zien, waardoor de a hier zou kunnen verdwijnen; de membraan wordt aan de eene zijde door de oplossing begrensd, aan de andere zijde door het zuivere oplosmiddel. Denken wij haar dun ten opzichte van de grootte der werkingssfeer, dan is het duidelijk, dat aan de membraan de kracht $\frac{a_x}{v_0^2}$ die naar de oplossing werkt, bij eerste benadering wegvalt tegen de kracht $\frac{a}{v_g^2}$ naar de andere zijde. Moeilijker is het in te zien, waarom ook de b wegvalt, d. w. z. waarom de moleculen van de opgeloste stof zich schijnen te bewegen als door een ledig, in stede van door een ruimte, die voor een zeer groot deel door de moleculen van het oplosmiddel is ingenomen.

Juist op dit meest belangrijke punt nu verschaft ons Prof. LORENTZ' opstel voor zoover ik heb kunnen zien, geen licht. En het schijnt mij niet twijfelachtig, dat dit in de eerste plaats te wijten is aan een onjuiste opvatting van het begrip „kinetische druk". Volgens Prof. LORENTZ is deze altijd gelijk 2/3 van de kinetische energie der zwaartepuntsbeweging van de deeltjes, die zich in de eenheid van

[1]) Zsch. phys. Ch. **7**, 37 en Arch. Néerl. **25**, 107.
[2]) Zsch. phys. Ch. **6**, 474 en **7**, 88.

volume bevinden. Hij is dus onafhankelijk van het volume van die deeltjes. Nu zou dat alleen een quaestie van naam zijn, wanneer die kinetische druk niet tevens gedefinieerd werd als de hoeveelheid beweging, in de tijdseenheid door de oppervlakteëenheid gedragen ten gevolge van de warmtebeweging der moleculen; en dat deze grootheid afhankelijk is van het aantal botsingen en dus van het volume der moleculen schijnt mij na KORTEWEG's bewijs [1]) niet voor tegenspraak vatbaar te zijn. Het is dan ook juist deze kinetische druk, die in de toestandsvergelijking wordt voorgesteld door $MRT/v—b$. Door zijn definitie stelt LORENTZ in de plaats daarvan MRT/v en zijn stuk kan dus geen opheldering geven op het punt, dat deze het meest noodig heeft. Dat wij desondanks aan LORENTZ' arbeid een belangrijke verruiming van onze inzichten te danken hebben, zal naar ik hoop blijken uit het vervolg van deze mededeeling.

Ook BOLTZMANN's stuk laat ons in het duister, waarom de grootheid b, die anders zulk een belangrijke rol speelt bij vloeistoffen, geen invloed schijnt te hebben op de waarde van den osmotischen druk. In de vergelijkingen, die hij opstelt, houdt hij met de grootte der moleculen nergens rekening [2]) en het blijkt niet waarom hij dat niet doet. Voorts blijft hij staan bij de uitkomst, dat de osmotische druk gelijk is aan de som van de drukkingen door de beide soorten van moleculen uitgeoefend, zonder dat hij zich uitlaat over de rol van de eene soort of de andere. Om die redenen kan ik ook in BOLTZMANN's stuk geen afdoende oplossing van ons probleem zien.

§ 4. Om daartoe te geraken schijnt het mij in de eerste plaats noodig een drietal definities te geven.

1°. Zij gegeven een vloeistof (of een gas). Te midden daarvan plaats ik een lichaam van volmaakt elastische ondoordringbare stof, die geen aantrekking op de moleculen van de vloeistof uitoefent. De dikte van dit lichaam (of vlakje) zij oneindig klein; het hebbe een

---

[1]) Deze verslagen (2) **10**, 363 en Arch. Néerl. **12**, 254. Men zie ook het eenvoudiger, misschien nog meer overtuigende bewijs voor één afmeting in Nature **44**, 152. In Prof. LORENTZ' bewijs (l. c. 39) is dan ook, zooals den aandachtigen lezer niet zal ontgaan, niet rekening gehouden met de botsingen en met het daaruit volgende feit, dat een hoeveelheid beweging een afstand overspringt of zich met oneindige snelheid gedurende een oogenblik beweegt. En de erkenning van de juistheid van KORTEWEG's argumentatie ligt dunkt me dan ook reeds in het feit, dat Prof. LORENTZ voor de ingevoerde vreemde vaste lichamen den eisch moet stellen, dat zij onbewegelijk zijn (l. c. 40) of van oneindige massa (l. c. 42) wat voor dit geval op hetzelfde neerkomt.

[2]) Zoo vooral l. c. 475 verg. (4), die blijkbaar onjuist is wanneer een deel van den cylinder niet voor molecuulmiddelpunten beschikbaar is, doordat het ingenomen is door afstandssferen.

oppervlak van 1 cM^2. De „kinetische druk" in die vloeistof is dan de hoeveelheid beweging in de tijdseenheid door de moleculen van de vloeistof op dit lichaam overgedragen (of bij de elastische botsingen van dit lichaam ontvangen).

2°. In de tweede plaats breng ik een lichaam aan, dat zich van het zooeven genoemde alleen daardoor onderscheidt, dat het zeer dik is ten opzichte van de werkingssfeer der moleculen. De hoeveelheid

[1]) Dat ik een lichaam invoer, dat de moleculen der vloeistof niet aantrekt, geschiedt eenvoudigheidshalve, maar is voor het wezen der zaak niet noodig. Brengt men een wand aan, die de vloeistof *wel* aantrekt, dan zullen de vloeistofmoleculen de oppervlakte daarvan natuurlijk met zeer veel grootere snelheid bereiken en dienlengevolge aan den wand een veel grootere hoeveelheid beweging meedeelen. Maar de deeltjes van de oppervlakte zullen anderzijds nu met een evenveel grooter kracht de vloeistof ingetrokken worden. De elastische verplaatsing van de oppervlaktedeeltjes van den vasten wand, en daarmede (bij voldoende elasticiteit) die van de daaronder gelegen lagen, m. a. w. de druk, die zich in het vaste lichaam voortplant en die bijv. met een manometer van welken aard ook zou gemeten worden, zal in beide gevallen dus volkomen gelijk zijn. Willen wij ook rekening houden met negatieve uitwendige drukken, dan zullen wij zelfs de definitie met behulp van een aantrekkend lichaam *moeten* geven, omdat in dit geval een niet-aantrekkend lichaam in 't geheel niet door de moleculen van de vloeistof zou worden bereikt. (Verg. het bekende feit, dat voor de waarneming van den negatieven druk sterk adhaereerende wanden noodig zijn). In dit geval is eenvoudig de impuls van de aantrekkingskracht der moleculen grooter dan de hoeveelheid beweging, die zij den wand meedeelen (en die nog zeer groot kan zijn), de elastische verplaatsing is dus niet van de vloeistof af, maar naar deze toe.

Ook in het geval dat wij met capillaire lagen rekening willen houden, eischt onze definitie nadere bespreking. Vooreerst geldt daaromtrent wat wij in de vorige alinea betoogden, want evenals bij negatieve drukken is in de capillaire laag, zooals Van der Waals in zijn theorie der capillariteit aangetoond heeft, de aantrekking der omliggende lagen noodzakelijke voorwaarde van stabiel evenwicht. Maar voorts gehoorzaamt, zooals Hulshoff (Deze Versl. **8**, 432 en Diss. Amsterdam 1900) heeft aangetoond, in dit geval de boven gedefinieerde grootheid niet meer aan de wet van Pascal, daar zij, gemeten volgens de richting van de laag en loodrecht daarop, verschillende waarde heeft. Men zou in dit geval misschien kunnen spreken van een totalen uitwendigen druk, die te splitsen ware in een uitwendigen vloeistofdruk en een uitwendigen elastischen druk. De beschouwing van capillaire lagen, bijv. om een vrij zwevenden bol, leert verder, dat het „uitwendig" in den naam „uitwendigen druk" niet zoo moet opgevat worden, als men licht zou doen, n.l. zóó, dat de reactiekracht van dezen druk, zooals hij in een bepaald punt heerscht, zou aangrijpen in punten buiten het systeem in quaestie, iets wat trouwens altijd min of meer willekeurig zou zijn, daar wij de grenzen van ons systeem naar willekeur kunnen kiezen. De bewering: de uitwendige druk in een punt der vloeistof (capillaire laag) is zòò groot, wil eenvoudig zeggen, dat, *wanneer ik daar ter plaatse een vreemd lichaam zou brengen, zonder den toestand verder te veranderen dan daarvoor noodzakelijk is*, dit lichaam een druk zou ondervinden van die grootte, en een elastische vormverandering zou ondergaan, die daarmede evenredig is, in de capillaire laag van den genoemden bol dus in verschillende richtingen verschillend.

beweging, door dit lichaam per tijdseenheid op de moleculen overgedragen, heete de „uitwendige druk” in die vloeistof.

3°. In de derde plaats breng ik in de vloeistof (die ik nu denk een mengsel te zijn) een lichaam aan, dat zich van het sub 2° genoemde slechts daardoor onderscheidt, dat het de moleculen van de eene componente (oplosmiddel) doorlaat zonder eenige verandering in hun snelheid te brengen. Of zulk een lichaam in de werkelijkheid kan voorkomen, daarmede laat ik mij thans niet in. De druk, dien dit lichaam nu ondervindt, en die bijv. gemeten zou kunnen worden door de elastische verplaatsing van de deeltjes van zijn oppervlakte, noem ik den „osmotischen druk” in die vloeistof.

Uit deze definities is reeds duidelijk, dat de hier gedefinieerde osmotische druk in verdunde oplossingen van de orde moet zijn van den kinetischen druk door de opgeloste stof uitgeoefend, en niet van die van den uitwendigen. Want deze beide verschillen van elkaar, doordat voor den kinetischen druk $\frac{a}{v^2}$ is weggevallen, en dit zal voor verdunde oplossingen ook voor den hier gedefinieerden osmotischen druk het geval zijn, zooals blijkt uit de boven (§ 3) gegeven redeneering. Ik zal verder aantoonen, dat die osmotische druk in verdunde oplossingen de waarde heeft, door de wet van VAN 'T HOFF aangegeven, en dat hij in elk geval even groot is als de bekende experimenteel ingevoerde en meetbare osmotische druk, d.w.z. het verschil in uitwendigen druk van oplossing en zuiver oplosmiddel onder den druk van zijn eigen damp bij evenwicht door een semipermeabelen wand.

§ 5. Voor dit bewijs moet ik in herinnering brengen een reeds vroeger [1]) door mij gebruikte formule van CLAUSIUS. Laat een punt zich vrij kunnen bewegen in een ruimte W. CLAUSIUS [2]) toont aan — wat trouwens reeds van te voren plausibel is — dat het aantal botsingen van dit punt per secunde tegen een wand van oppervlak S evenredig is aan S/W (de evenredigheidsfactor is alleen afhankelijk van de snelheid van het punt).

Zij nu gegeven een wand als sub. 2°. gedefinieerd, en trekken wij een vlak evenwijdig aan dien wand op een afstand $^1/_2\,\sigma$ (σ is de diameter van de moleculen, die wij bolvormig denken); dit vlak noemen wij het stootvlak, omdat het middelpunt van een molecuul, dat tegen den wand botst zich in dit vlak bevindt. Wij passen thans de formule van CLAUSIUS op dien wand toe. Daarbij moet in acht

---

[1]) Deze Vers. XII, 965.

[2]) Kinetische Theorie der Gase, 60.

genomen worden, dat het middelpunt van een molecuul zich niet vrij kan bewegen in het geheele volume der vloeistof; immers binnen de afstandssferen van andere moleculen (bollen om het middelpunt van elk molecuul met een straal σ getrokken) vermag het niet te komen; in de plaats van W hebben wij dus te stellen $v-2b$, als $2b$ [1]) het volume der afstandssferen is. Nu is echter ook niet het geheele stootvlak voor botsingen toegankelijk, ook een deel daarvan valt binnen afstandssferen. Om dit deel te bepalen trekken wij twee vlakken (Fig. 1) op afstanden h en $h+dh$, evenwijdig aan het stootvlak. Wij bepalen hoeveel molecuulmiddelpunten zich daartusschen bevinden en welk deel van het stootvlak zich binnen hun afstandssfeer bevindt. Om te vinden welk deel van het stootvlak in 't geheel binnen afstandssferen valt moeten wij dan nog naar h integreeren tusschen 0 en $^1/_2\,\sigma$. Het blijkt dan, dat wij in stede van S in de formule voor het aantal botsingen tegen den wand moeten zetten $S(1-b/v)$, zoodat de druk evenredig wordt aan

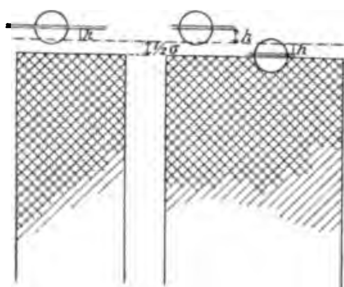


Fig. 1.

$$\frac{S\left(1-\frac{b}{v}\right)}{v-2b}$$

of bij eerste benadering

$$\frac{S}{v-b}\ ^{2})$$

§ 6. Passen wij thans de redeneering van de vorige paragraaf toe op de botsingen van de niet diosmeerende stof op een wand als sub 3° gedefinieerd. Wij nemen aan, dat de oplossing zoo verdund is, dat het volume der moleculen van de opgeloste stof verwaarloosd mag worden tegenover het geheele volume. Eenvoudigheidshalve — schoon het thans voor het wezen van het bewijs niet noodig is — nemen wij aan dat de moleculen van het oplos-

---

[1]) Eenvoudigheidshalve bepaal ik mij tot den eersten term, ofschoon wij met vloeistoffen te doen hebben; dit is hier geoorloofd, omdat de andere termen voor *onze* vraag (de afleiding der wet van Van 't Hoff) evenmin van invloed zijn als de eerste.

[2]) Mocht men bezwaren hebben tegen den hier gevolgden gedachtengang, dan kan men in Boltzmann's Gastheorie (II, 6—9, een bewijs vinden voor deze formule, dat in het wezen der zaak geheel met het in den tekst gegevene overeenkomt, maar misschien aan sommigen strenger zal toeschijnen. Daar vindt men ook de boven aangegeven integratie uitgevoerd.

middel bollen zijn. Dan moet ook hier weer het beschikbare volume gelijk $v-2b$ worden gesteld; maar het deel van het stootvlak, dat voor botsingen beschikbaar is, wordt nu anders. Want daar de moleculen van het oplosmiddel door den wand heengaan, kunnen nu hun middelpunten zich evengoed aan de andere zijde van het stootvlak bevinden. Wij hebben dus thans niet te integreeren naar h van 0 tot $^1/_2\sigma$, maar van $-^1/_2\sigma$ tot $+^1/_2\sigma$, wat blijkbaar de dubbele waarde oplevert. De druk op den wand wordt dus evenredig aan:

$$\frac{S(1-2b/v)}{v-2b}=\frac{S}{v}\ ^{1)}$$

zoodat de invloed der moleculen van het oplosmiddel verdwijnt en de formule van VAN 'T HOFF bewezen is voor de door ons gedefinieerde grootheid.

§ 7. Dat deze voorts steeds even groot is als de experimenteel meetbare grootheid blijkt als volgt. Laten wij ons de werking van de membraan zoo voorstellen, dat deze de moleculen van het oplosmiddel geheel ongehinderd doorlaat, maar die van de opgeloste stof volkomen elastisch terugbotst. Iets dergelijks zou plaats grijpen als de membraan werkte als „molecuulzeef", d.w.z. als de poriën van dien aard waren, dat de (kleiner gedachte) moleculen van het oplosmiddel passeeren kunnen, de andere niet. Deze zouden dan volgens definitie een druk op de membraan uitoefenen, gelijk aan onzen osmotischen druk. Daar de andere moleculen geheel ongehinderd door den wand heen gaan, treden zij niet met dezen in wisselwerking en oefenen er dus geen kracht op uit. Het experimenteel meetbare drukverschil aan weerszijden der membraan moet dus even groot zijn als de door ons gedefinieerde grootheid.

Nu heeft echter LORENTZ aangetoond [2]), dat de hier aangenomen onderstelling omtrent de membraan volstrekt niet noodzakelijk is. Integendeel; neemt men aan, dat de membraan dik is ten opzichte van de werkingssfeer, dat haar materie een volume vult groot ten opzichte der aanwezige openingen en dat zij de moleculen der opgeloste stof zwak aantrekt, terwijl deze sterk door het oplosmiddel worden aangetrokken — geen van alle onwaarschijnlijke onderstellingen — dan komt men tot het resultaat, dat geen der opgeloste

1) Het is duidelijk, dat wij dezelfde uitkomst zouden krijgen wanneer wij voor het volume der vrije afstandssferen niet $2b$, maar $f\,(b/v.)$ genomen hadden. Daar immers het stootvlak in ons tegenwoordig geval geheel willekeurig ligt ten opzichte der moleculen van het oplosmiddel zal het deel van het stootvlak, dat binnen vrije afstandssferen ligt, zich tot het geheele oppervlak verhouden als het volume der vrije afstandssferen tot het geheele volume.

2) l. c.

deeltjes de membraan bereikt, laat staan daarop een druk uitoefent; de membraan wordt dan geheel door het zuivere oplosmiddel omspoeld. En dat dit geval inderdaad in de natuur het gewone is, wordt waarschijnlijk gemaakt door het feit, dat volstrekt niet, zooals wij boven onderstelden, juist de kleinere moleculen diosmeeren en de grootere niet. De membraan schijnt dus niet als molecuulzeef te werken. Men komt er dan licht toe te onderstellen, dat de membraan in 't geheel niet een positieve afstooting op de niet-diosmeerende stof uitoefent, maar dat zij die deeltjes alleen veel minder sterk aantrekt dan het oplosmiddel, zoodat de opgeloste deeltjes daarom niet door de membraan heengaan, omdat zij in de nabijheid daarvan slechts uiterst weinig voorkomen. Die opvatting vindt steun in het feit, dat alleen die stoffen niet-diosmeerend schijnen te zijn, die zeer weinig in damp overgaan en dus de grenzen der vloeistof krachtens hun eigen warmtebeweging alleen niet kunnen bereiken.

Maar hoe dit zij, ook in dit geval blijft onze conclusie doorgaan. Immers wanneer de moleculen der opgeloste stof niet (of in oneindig gering aantal) de membraan bereiken, dan zullen er niet ver van de membraan twee vlakken zijn aan te wijzen, A, waar de moleculen der opgeloste stof nog hun normale snelheid bezitten, B, waar die snelheid tot nul gedaald is. Tusschen B en de membraan bevindt zich dan zuiver oplosmiddel. Om zulk een laag volledig te behandelen zou men natuurlijk een theorie moeten geven, zooals VAN DER WAALS die voor den overgang vloeistof-dampvormig heeft gegeven [1]), uitgebreid voor een mengsel op de wijze als van ELDIK [2]) dit gedaan heeft. Maar voor ons doel is dit gelukkig niet noodig. Wij behoeven slechts op te merken, dat de laag AB in haar geheel thans volkomen denzelfden invloed op den bewegingstoestand der opgeloste moleculen heeft als het mathematische bovenvlak der membraan zooeven. De laag AB in haar geheel zal dus even goed als de membraan zoo straks naar beneden gedrukt worden met een kracht gelijk aan den door ons gedefinieerden osmotischen druk, en die kracht overdragen op de daaronder liggende laag van het zuivere oplosmiddel, dat met deze kracht naar buiten wordt geperst. Maar die kracht van persing is klaarblijkelijk gelijk aan het experimenteel te meten drukverschil [3]).

[1]) Verh. dezer Ak. (2) **1**; Arch. Néerl. **28**, 121 en Zsch. phys. Ch. **13**, 657.

[2]) Diss. Leiden 1898.

[3]) Dit hydrostatisch bewijs kan zonder moeite vervangen worden door een zuiver kinetisch, al is het laatste wat omslachtiger. De laag AB, die zich (natuurlijk ten gevolge van de nabijheid der membraan) gedraagt als een waterlaag, waardoor de opgeloste stof niet kan doordringen (Vergelijk de bekende osmotische proef van NERNST) deelt aan de moleculen der opgeloste stof per secunde een hoeveelheid beweging mede gelijk aan den door ons gedefinieerden osmotischen druk en

§ 8. Daarmede schijnt mij de wet van VAN 'T HOFF voor verdunde oplossingen kinetisch geheel op dezelfde wijze verklaard als de wet van BOYLE-GAY-LUSSAC-AVOGADRO voor verdunde gassen en die van VAN DER WAALS voor vloeistoffen en gassen, d.w.z., wij hebben een kinetisch inzicht gekregen hoe die wetten voortvloeien uit den bewegingstoestand in de homogene stofmassa, terwijl wat er gebeurt in de eventueel (waarschijnlijk altijd) aanwezige inhomogene grenslagen buiten beschouwing is gebleven.

Er blijkt uit de verklaring ten duidelijkste, dat VAN LAAR te ver gaat, wanneer hij beweert [1]), dat men niet van osmotischen druk in een geïsoleerde oplossing kan spreken. Ook hier heeft dit begrip duidelijke physische beteekenis en de wetten die het beheerschen laten zich afleiden. Of men daarom verstandig doet het in de theorie der oplossingen op den voorgrond te plaatsen en al het andere er aan vast te knoopen, is een vraag waarop ik in een afzonderlijke mededeeling wensch terug te komen.

Hier vooreerst nog deze opmerking. Het verkregen inzicht in de natuur van den osmotischen druk stelt ons in staat na te gaan welke grootheden in de formule voor meer geconcentreerde oplossingen

ontvangt zelf een even groote hoeveelheid in tegengestelden zin, die zij op de onderliggende lagen doet overgaan zooals de kinetische theorie leert. (Zie bijv. BOLTZMANN Zsch. phys. Ch. **6**, 480). Nu beweegt de watermassa, die in de nabijheid van de membraan is (ter weerszijden, gerekend aan de eene zijde van B, aan de andere van een vlak, zoo ver van de membraan, dat deze er geen werking meer op uitoefent), zich in haar geheel niet naar beneden, dus moet zij een gelijken en tegengestelden impuls ontvangen, die natuurlijk van niets anders dan de membraan kan uitgaan. Van welken aard de daarbij werkende krachten zijn ligt geheel in het duister. De gewone moleculaire attractie kan het niet zijn, want dan zou de boven de membraan aanwezige dichtere vloeistof waarschijnlijk sterker naar beneden getrokken worden dan de daaronder aanwezige naar boven. Men zou aan wrijving in de poriën kunnen denken, maar deze zou dan in de eene richting anders moeten zijn dan in de andere: Kortom geen enkele g'ssing zou ik daaromtrent durven wagen. Alleen dit is zeker, dat zoodanige krachten als ten minste het thans door ons gestelde geval werkelijk ooit voorkomt) moeten bestaan. Dit blijkt reeds hieruit, dat het zuivere oplosmiddel boven de membraan onder hoogeren druk staat, dus grootere dichtheid bezit, dan daaronder. Zulk een evenwicht komt bij allerlei kinetische quaesties voor (vloeistof-damp, gas onder den invloed der zwaartekracht), maar de noodzakelijke voorwaarde is altijd een kracht, die bij oppervlakkige beschouwing het resultaat schijnt te hebben, dat de *snelheid* der moleculen in het eene deel (dus de temperatuur) hooger zou zijn dan in het andere, maar inderdaad alleen op de *dichtheid* invloed blijkt te hebben. De membraan, die dezen impuls levert, ontvangt uit de reactie een even grooten terug en zoo zien wij ook hier, zij het dan middellijk, een kracht gelijk aan den door ons gedefinieerden osmotischen druk van binnen naar buiten op de membraan uitgeoefend.

[1]) Chem. Weekblad 1905, N⁰. 9, § 3. Voordracht Bat. Gen. 3.

moeten optreden. In de eerste plaats zal het voor geconcentreerde oplossingen niet meer waar zijn, dat de term a/v^2 verdwijnt, èn omdat aan weerszijden van de membraan de dichtheid, v, èn omdat de concentratie en dus de a verschillend zullen zijn. Vervolgens zal — zooals blijkt uit ons bewijs — bij hoogere concentraties het volume der moleculen mee gaan spreken, en wel niet alleen van de opgeloste stof, maar ook van het oplosmiddel. Want daar aan weerszijden van de membraan de dichtheid verschillend is, zal het gedeelte van het stootvlak, dat binnen afstandssferen dezer moleculen valt, niet meer door de boven aangegeven waarde worden voorgesteld. Daar eindelijk de moleculen van verschillende grootte zijn, zal als de termen b_1 en b_2 optreden ook b_{12} niet kunnen ontbreken. De formule, die men aldus vindt, zal zeker niet gelijk zijn aan de in de voorgaande mededeeling langs thermodynamischen weg gevondene, want deze is afgeleid uit de toestandsvergelijking met constante b, terwijl de kinetische beschouwingen geen twijfel laten, dat b een volumefunctie is. Mocht er reëele verkleining van b bestaan, dan is ook daarmede rekening te houden bij het overschrijden der membraan.

Het is verre van mij een poging te doen om zulk een vergelijking op te stellen. Daartoe zou het, zooals uit het voorgaande blijkt, noodig zijn, dat men op zijn minst alle moeilijkheden wist te overwinnen, die een nauwkeurige toestandsvergelijking in den weg staan. En kon men dit — de voorafgaande mededeeling bewijst het — dan zou de definitieve formule op een wijze te vinden zijn, die ons niet opnieuw bloot zou stellen aan het maken van fouten. Ik zal daarom ook niet op de vraag ingaan op welke wijze de kinetisch afgeleide formule voldoen kan aan den eersten eisch, dien men aan elke formule voor geconcentreerde oplossingen stellen mag, dat zij de waarde ∞ geve voor het geval, dat de diosmeerende stof geheel uit de oplossing is verdwenen.

§ 9. Liever zal ik mij nog een enkele opmerking veroorloven over de vraag of onze kinetische beschouwing insluit, dat de zoogenaamde statische theorie van den osmotischen druk, die de oorzaak van het verschijnsel in aantrekkingskrachten zoekt, geheel onjuist is? Het komt mij voor, dat wij met het oog op het door LORENTZ bewezene die vraag ontkennend moeten beantwoorden. Wel hebben wij gezien, dat de aantrekking van oplosmiddel en opgeloste stof eerst bij merkbaar geconcentreerde oplossingen een rol gaat spelen, en dat men niet kan nalaten den osmotischen druk uit een „moleculares Bombardement" te verklaren. Maar het door LORENTZ behandelde geval toont wel, dat het geheele osmotische verschijnsel wel eens uitslui-

tend het gevolg zou kunnen zijn, niet zoozeer van de aanwezigheid van aantrekkende krachten, dan wel juist aan het tegendeel daarvan, het gebrek aan aantrekking tusschen de moleculen van de meeste vaste stoffen en zekere andere vaste stoffen, die membranen vormen. Bedoelen de voorstanders der statische theorie niets anders met hun bewering: dat de osmotische druk uit aantrekkingskrachten moet verklaard worden, dan schijnen zij mij voorloopig tegen elken aanval beveiligd te zijn.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt een mededeeling aan van den Heer PH. KOHNSTAMM: *„Osmotische druk of thermodynamische potentiaal."*

(Mede aangeboden door den Heer P. ZEEMAN).

§ 1. De leer van de thermodynamische functies, waardoor GIBBS ons in staat gesteld heeft uit de toestandsvergelijking van een systeem in homogenen toestand af te leiden welke heterogene evenwichten zullen intreden, heeft gedurende een reeks van jaren slechts in zeer beperkten kring de aandacht getrokken. Hoe groot het gebied ook was, dat door GIBBS voor onderzoek was opengesteld, de door hem aangegeven methoden schenen zóó abstract, dat slechts zeer enkelen met de ontginning een aanvang durfden te maken. Met één slag veranderde dit, toen het VAN 'T HOFF in 1885 gelukte in de plaats van die schijnbaar zoo abstracte methoden een andere te stellen, die van den osmotischen druk, die in hooge mate tot de verbeelding spreekt. De theorie der oplossingen, die vóór dien tijd slechts voor enkelen bestaan had, werd alras een van de meest bewerkte en besproken onderwerpen van physica en chemie; zij is zich sinds in onverdeelde belangstelling blijven verheugen.

Het spreekt van zelf, dat de aandacht, nu sinds een twintigtal jaren in zoo ruime mate geschonken aan de vragen van het heterogene evenwicht, ook bevorderlijk is geweest voor het in ruimer kring bekend worden van de methoden van GIBBS tot oplossing van zulke vragen. Maar al moge dan de naam van GIBBS tot de meest bekende en gevierde in physica en chemie behooren, dat zijn methoden algemeen aangenomen zijn kan ook thans nog niet gezegd worden.

De aanhanger van een mechanische (of, wil men liever, statistische) natuurbeschouwing heeft allerminst reden dezen loop van zaken uitsluitend te betreuren, want hij vindt daarin een duidelijke aanwijzing, dat de beschouwingen voor wier juistheid hij opkomt, geenszins zoo verouderd, zelfs dood, zijn als hij vaak hoort verkondigen. En

ware de algemeen gangbare meening — die zeker niet weinig bijdraagt tot de grootere populariteit van den osmotischen druk boven den thermodynamischen potentiaal — inderdaad juist, dat de eerste grootheid *wel* een eenvoudige aanschouwelijke beteekenis bezit, de laatste daarentegen *niet*, dan zou er onder overigens gelijke omstandigheden, voor hem niet veel twijfel bestaan aan welke methode hij de voorkeur moest geven.

Maar die algemeen gangbare meening schijnt mij moeilijk houdbaar en aan de andere zijde komt het mij voor, dat in vele opzichten de thermodynamische potentiaal te verkiezen is boven den osmotischen druk en dat men dus goed zal doen zich de vraag te stellen of men niet èn bij het onderzoek èn bij het onderwijs weder tot de oudere methode zal terugkeeren?

§ 2. Die vraag is voor korten tijd opnieuw aan de orde gesteld door den Heer VAN LAAR in een voordracht voor het Bataafsch Genootschap in Rotterdam [1]), die gevolgd werd door een artikel: Over tastbare en ontastbare grootheden [2]). Al erken ik gaarne, dat deze opstellen voor mij de aanleiding waren om het vraagstuk van den osmotischen druk opzettelijk te overwegen, er zou voor mij geen reden zijn de denkbeelden van den Heer VAN LAAR hier ter sprake te brengen, wanneer alleen zijn voordracht verschenen ware. Want met de strekking van deze kan ik mij ten volle vereenigen — al zou ik natuurlijk niet elke zinsnede daarvan voor mijn rekening nemen, zooals trouwens reeds uit mijn voorgaande mededeelingen in dit Verslag gebleken is — en ik zou dus hier slechts behoeven na te gaan wat naar mijn meening aan die voordracht toe te voegen ware. Met zijn tweede opstel echter — en ik denk daarbij voornamelijk aan de §§ 6 en 7, door den schrijver zelf als de kern van zijn opstel aangewezen —, schijnt de Heer VAN LAAR mij de goede zaak, die hij met zooveel warmte voorstaat, meer na- dan voordeel gedaan te hebben, en reeds om die reden meen ik tegen dit deel van zijn betoog te moeten opkomen. Ik geloof niet mis te tasten wanneer ik de grondgedachte ervan aldus weergeef: Wel is waar kunnen wij ons geen aanschouwelijke voorstelling [3]) vormen van het wezen van den thermodynamischen potentiaal, maar dat kunnen wij evenmin omtrent den osmotischen druk; en wij behoeven ons daarover niet te verbazen, want het verbeterd wijsgeerig inzicht van de laatste

[1]) Ook verschenen Chem. Weekblad, 1905, N°. 1.

[2]) Chem. Weekblad, 1905, N°. 9.

[3]) De Heer VAN LAAR spreekt van een „tastbaar begrip". Het zou mij te ver voeren, wilde ik aangeven, waarom ik meen die woorden te mogen en zelfs te moeten vervangen door de hier gekozene.

jaren schenkt ons de overtuiging, dat onze natuurwetenschap nooit anders werkt dan met fictieve (zij het scherp bepaalde) begrippen, die er niet de minste aanspraak op mogen of kunnen maken het werkelijke wezen der dingen weer te geven. Het is dan ook aan dit inzicht te danken, dat in den laatsten tijd meerdere stemmen opgaan voor het gebruik van den thermodynamischen potentiaal.

§ 3. Nu meen ik in de voorgaande mededeeling afdoende de onjuistheid van de tweede stelling te hebben aangetoond, en daar ik mij volgaarne en met volle overtuiging schaar onder de door den Heer VAN LAAR bestreden „tastbaarheidsmenschen" zou zijn betoog mij er toe brengen tegen den thermodynamischen potentiaal partij te kiezen wanneer ik mij met zijn eerste en zijn laatste stelling beter zou kunnen vereenigen dan met zijn tweede. Dit echter is geenszins het geval.

De laatste, wijsgeerig-historische stelling moet ik hier uit den aard der zaak laten rusten, en ik beperk mij dus tot die omtrent het aanschouwelijk karakter van den thermodynamischen potentiaal. Het komt mij voor, dat wij ons van deze grootheid een voorstelling kunnen vormen, die niet achter behoeft te staan bij die van eenige andere statistische grootheid. Dat de Heer VAN LAAR dit over het hoofd heeft gezien schijnt mij voornamelijk te wijten aan twee omstandigheden, waarvan de eene nauwelijks van invloed schijnt te kunnen zijn, want het is een nomenclatorische quaestie. Een spraakgebruik volgend, dat mij er niet minder verwerpelijk om schijnt te zijn, omdat het vrij veelvuldig voorkomt, geeft de Heer VAN LAAR den naam „thermodynamische potentiaal" niet aan de onder dien naam door GIBBS in de wetenschap ingevoerde grootheid, maar aan een van de andere door GIBBS ingevoerde functies, de ζ-functie. Er zijn meer redenen dan die van piëteit alleen, die dit onraadzaam maken. De werkelijke (GIBBS'sche) potentiaal *is* inderdaad een potentiaal, d.w.z. hij is constant in een ruimte waar evenwicht heerscht, en zijn niet-constant-zijn beteekent, dat er geen evenwicht bestaat. Althans wanneer er geen capillaire of uitwendige krachten werken; en in dit geval komt de overeenkomst van den thermodynamischen potentiaal met de potentialen van andere energieën misschien nog duidelijker aan het licht. Want in dit geval behoeft men bij den (GIBBS'schen) thermodynamischen potentiaal slechts de andere potentialen, die in die ruimte bestaan, op te tellen om een grootheid te krijgen, den totalen potentiaal, die ook thans weer bij evenwicht constant is door de geheele ruimte. De ζ-functie heeft noch de eene eigenschap, noch de andere, behalve als wij te doen hebben met een enkele stof

zonder capillaire lagen, in welk geval zij met den thermodynamischen potentiaal identiek wordt.

Had nu de Heer VAN LAAR in stede van op de ζ-functie ook in de §§ 6 en 7 zijn aandacht gevestigd op den werkelijken potentiaal, zoo goed als in § 4, waar hij met behulp daarvan zijn berekeningen uitvoert, dan zou het hem waarschijnlijk niet ontgaan zijn, dat hij ten ontrechte den thermodynamischen potentiaal (het zij dan in de eene of de andere beteekenis) voorstelt als de laatste, meest fundamenteele grootheid, die den inwendigen toestand van een lichaam bepaalt. Als zoodanig kunnen voor een bepaald lichaam geen andere aangenomen worden dan v en T (zoo noodig natuurlijk x, y, enz.); dat dit niet slechts een „opvatting" is, blijkt wellicht het best uit de theorie der capillariteit, zooals VAN DER WAALS die gegeven heeft.

§ 4. Daaruit volgt nu reeds van zelf, dat men moet trachten zich een voorstelling te vormen omtrent het verband tusschen de thermodynamische functies en deze fundamenteele grootheden, en dit schijnt mij nu, juist wat den thermodynamischen potentiaal betreft, niet zoo bijzonder moeilijk. Overwegen wij slechts het volgende. De thermodynamica leert, dat, hoe samengesteld het evenwicht ook zij, de totale potentiaal van elke komponent gelijk moet zijn in twee phasen, die met elkaar in evenwicht verkeeren; de kinetische theorie, of, minder weidsch, het gezond verstand, dat in al die gevallen evenwicht alleen mogelijk is als evenveel deeltjes van elke stof uit de eerste phase in de tweede overgaan als omgekeerd. Nu heeft VAN DER WAALS getoond [1]), dat in het geval van evenwicht van damp en vloeistof, hetzij in een enkelvoudige stof of een binair mengsel, beide condities eenvoudig verschillende formuleeringen van hetzelfde feit zijn. Het schijnt mij noch een gewaagde, noch een groote stap daaruit te besluiten, dat die twee condities, die altijd samen vervuld of niet vervuld zijn, ook in andere gevallen in beteekenis overeenkomen en dat dus de physische beteekenis [2]) van den thermodynamischen poten-

[1]) Deze Versl. (4) 8, 205 en Arch. Néerl. 30, 137.

[2]) Ik kies opzettelijk de woorden „dat de physische beteekenis van enz." en niet, „dat de thermodynamische potentiaal gelijk is enz." Want voor de gelijkheid van beide grootheden zou nog noodig zijn een „absolute" schaal van thermodynamischen potentiaal. Immers uit de gelijkheid van de genoemde condities volgt alleen:

$$M\mu = F(N) + C \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

waar F een zoodanige functie is, dat $M\mu$ door N en omgekeerd N door $M\mu$ eenduidig bepaald is. Evenwel op het wezen der zaak is dit niet van invloed, want formule (1) drukt alleen uit, dat we den thermodynamischen potentiaal bij een ander punt beginnen te tellen dan het aantal deeltjes, (wat overeenkomt met het feit, dat onze thermodynamische potentialen altijd slechts op een constante na bepaald zijn) en dat wij een andere eenheid gebruiken voor de meting van de eene

tiaal van een homogene phase, waarop geen uitwendige krachten werken, geen andere is dan het aantal deeltjes, dat per secunde een wand bereikt, als in de vorige mededeeling § 4 sub 2°. gedefinieerd, als deze wand wordt aangebracht te midden dier homogene phase.

Toch eischt die definitie nog eenige nadere toelichting, omdat het aantal moleculen, waarvan hier sprake is, een grensvlak der phase bereikt dat geen aantrekking op die deeltjes uitoefent, terwijl op de deeltjes, waarvan boven sprake was en wier aantal VAN DER WAALS berekend heeft, n.l. zij, die overgaan uit de eene phase in de andere, *wel* een kracht werkt naar de andere phase gericht. Maar dit verschil is, naar ik geloof, slechts schijnbaar. Ook in de vergelijkingen, waartoe VAN DER WAALS komt, heeft het eene lid uitsluitend op de eene phase, het andere op de tweede betrekking; er komen geen termen in voor, uit factoren bestaande waarvan de eene op de eerste phase, de andere op de tweede slaat. Dat men tot die uitkomst moest geraken, laat zich trouwens begrijpen, immers de thermodynamische potentialen zelf hebben slechts òf op de eene òf op de andere phase betrekking en zijn door den toestand in die phase op zichzelf beschouwd geheel bepaald.

Dat in elk geval bij de definitie van den thermodynamischen potentiaal het eene aantal voor het andere in de plaats mag gesteld worden blijkt als volgt. Denken wij ons een vloeistof in evenwicht met haar damp. Het aantal deeltjes, dat thans per oppervlakteëenheid door de grenslaag gaat, is dat, waarover VAN DER WAALS handelt; denken wij ons nu op die vloeistof een laag van een stof gelegd, die de moleculen niet aantrekt; zij die laag dik ten opzichte van de werkingssferen en voorzien van kleine kanalen. Het aantal deeltjes, dat deze kanalen binnendringt van weerszijden is het aantal, dat wij in onze definitie gebruikten. Nu beweer ik, dat door het aanbrengen van deze laag het evenwicht van de homogene phasen [1])

als van de andere grootheid. Er is dus volkomen overeenstemming van ons geval met dat van de temperatuur, gemeten bijv. in Celsiusmaat, en niemand heeft toch zeker bezwaar te zeggen, ook als hij denkt aan deze temperatuurschaal, dat de beteekenis van de temperatuur is de gemiddelde levende kracht van de zwaartepuntsbeweging der moleculen.

[1]) Het evenwicht in de niet-homogene, capillaire laag wordt door het aanbrengen van zulk een wand *wel* verstoord. Immers, zooals VAN DER WAALS heeft aangetoond (verg. de noot pag. 793) is het evenwicht in een vlak van zulk een laag alleen stabiel tengevolge van de aantrekkende krachten door de omringende vlakken uitgeoefend. Door het aanbrengen van de door ons bedoelde laag zal dus de toestand in de overgangslagen aanmerkelijk gewijzigd worden, wat trouwens te voorzien was. Op onze redeneering heeft dit geen invloed, want wij hebben door het woord „homogeen" in onze definitie deze overgangslagen uitdrukkelijk uitgesloten. Dat dit

niet verstoord kan zijn, d.w.z. de druk en de concentraties van deze zullen niet veranderen. Immers ware dit wel het geval dan zouden wij met behulp van zulk een laag een zoogenaamd perpetuum mobile van de tweede soort kunnen vervaardigen en dus in strijd komen met de tweede wet der warmtetheorie. Daaruit volgt, dat gelijkheid van het door VAN DER WAALS bedoelde aantal gelijkheid insluit van het door ons in de definitie gebruikte, en dat wij dus het laatste voor het eerste in de plaats mogen zetten bij de definitie van thermodynamischen potentiaal.

§ 5. Daarmede zijn wij nu tot een aanschouwelijke voorstelling van den thermodynamischen potentiaal gekomen, die voor zoover ik zien kan in niets onderdoet voor die van temperatuur, uitwendigen druk, kinetischen druk, aantal botsingen, gemiddelde weglengte enz. Dat wij daarom nog niet de waarde van den thermodynamischen potentiaal in een bepaald geval gemakkelijk uit die voorstelling kunnen afleiden behoeft geen betoog, evenmin, dat het allicht wel altijd verstandiger zal blijven den thermodynamischen potentiaal met behulp van thermodynamische functies af te leiden dan uit directe kinetische beschouwingen. Aan deze laatste ontsnapt men weliswaar op deze wijze evenmin, maar men maakt gebruik van het resultaat dier beschouwingen, zooals het in de toestandsvergelijking voor ons ligt. In deze beide opzichten echter staat de thermodynamische potentiaal in geen enkel opzicht bij den osmotischen druk achter, zooals uit mijn beide vorige mededeelingen speciaal § 8 van de tweede blijkt.

§ 6. De Heer VAN LAAR deelt ons mede, dat men hem naar aanleiding van zijn voordracht verzocht had voor den osmotischen druk en de kinetische opvatting daarvan „iets in de plaats" te geven en wel iets, waarbij men zich „iets denken" kan [1]). Mij schijnt dit verzoek heel wat minder ongeoorloofd dan den Heer VAN LAAR en ik meen er in de voorgaande bladzijden aan te hebben voldaan. Thans zij het mij vergund aan te toonen, dat dit „iets anders" tevens „iets beters" is.

Vooreerst schijnt het mij weinig gelukkig in de theorie der mengsels een drukgrootheid zoo op den voorgrond te plaatsen. Zoodra men die theorie algemeen behandelt, d. w. z. ook uitwendige krachten en

---

in elk geval noodig was blijkt ook al uit het reeds boven door ons gememoreerde feit, dat de thermodynamische potentiaal voor zulke lagen niet meer de grootheid is, die het evenwicht bepaalt, maar dat daarvoor de totale potentiaal in de plaats treedt. Wij moeten dus zeker niet naar zulke lagen gaan, om den thermodynamischen potentiaal in zijn eenvoudigste beteekenis te leeren kennen.

[1]) Chem. Weekblad 1905 No. 9, § 3. De aanhalingsteekens zijn van den Heer VAN LAAR.

capillaire verschijnsels opneemt (die toch dikwijls zoo belangrijk zijn; men denke aan kritische punten) blijkt het toch, dat de druk een grootheid is, die slechts met groote voorzichtigheid mag worden gehanteerd en geenszins in aanmerking komt als fundamenteele variabele[1]). In heel wat hooger mate geldt dit bezwaar voor den osmotischen druk. Immers deze is, zooals wij gezien hebben, niet een grootheid, die karakteristiek is voor den toestand waarin de oplossing zich bevindt; de eigenaardige wetten van den osmotischen druk komen niet daarvandaan, dat de stof in verdunde oplossing in een bijzonderen, eigenaardigen toestand verkeert; zij hebben alleen — in hun algemeenheid — hun oorsprong in onze willekeur, die met behulp van fictieve begrippen op het papier eigenaardige toestanden in 't leven roept, die in de werkelijkheid nooit bestaan. Want men sluite toch niet zijn oogen voor dit onloochenbare feit, — en allerminst behooren zij dit te doen die zoo wars zijn van „hypothesen" —, dat al die semipermeabele wanden, nu ja, in enkele gevallen te verwezenlijken zijn, maar dat daar duizenden en duizenden gevallen tegenover staan, waarin wij niet den geringsten grond hebben aan hun bestaan te gelooven. Welke reden is er aan te nemen, dat er ooit een wand gevonden zal worden, doordringbaar voor toluol en niet voor benzol, en een tweede wand, voor benzol doordringbaar en niet voor toluol, en wat is het anders dan een fictie om van een wand te spreken, doordringbaar voor rietsuiker en niet voor water. (Immers ook deze is noodig, zie VAN 'T HOFF, Vorlesungen II, 24). En stellen wij zelfs het gunstigste geval; dat zulke wanden werkelijk bestonden, blijft het dan niet volkomen fictie de theorie van geconcentreerde oplossingen daarmede te willen behandelen? Men bedenke slechts, dat staal, ons sterkste materiaal, al wordt het nog zoo dik gekozen nauwelijks drukken boven 5000 Atm. kan verdragen, wat dan te denken van een semipermeabelen wand voor dien zulk een druk slechts een kleinigheid is. En nu heb ik volstrekt geen bezwaar tegen zulke fictieve begrippen als zij volstrekt onvermijdelijk zijn, — het voorgaande toont het voldoende — maar waartoe dient het er mede te werken, wanneer wij een andere grootheid hebben, van eenvoudige beteekenis, die *wel* voor den toestand karakteristiek is, waarin zich het mengsel bevindt, die gedefinieerd kan worden geheel alleen uit de eigenschappen der stof, die wij voor ons hebben?

Daarbij sluit zich een ander bezwaar aan. Wie met den osmotischen druk werkt — de historie leert het — is maar al te zeer geneigd een mengsel niet te beschouwen als een individu, dat op

---

[1]) Men verg. de noot op p. 793.

zich zelve beschouwd en uit zich zelve gekend moet worden, maar als een andere stof (oplosmiddel), min of meer gemodificeerd door de aanwezigheid van de „opgeloste stof". Zoo verliest men geheel uit het oog, dat beide komponenten in een mengsel in volkomen denzelfden toestand aanwezig zijn (de zonderlinge theorie van de „gasachtigheid" der opgeloste stof bewijst het); men gaat over het hoofd zien, dat opgeloste stof en oplosmiddel geheel willekeurige namen zijn, die alleen recht van bestaan hebben als men zich bepaalt tot een van de beide uiterste gevallen; men komt er toe de eigenschappen van een stof te willen verklaren uit die van een andere, zich dikwijls in geheel andere omstandigheden bevindende; men gaat allerlei gewaagde benaderingen en compromissen toepassen; men komt tot de zonderlingste associatie- en dissociatietheorieën. Hoe vruchtbaar daarentegen juist de tegenovergestelde methode is, het geheele werk van VAN DER WAALS, het experimenteele en theoretische materiaal in aansluiting daaraan speciaal te Leiden verzameld (o. a. over het gedrag van mengsels ten opzichte van de wet der overeenstemmende toestanden) ligt daar om het te bewijzen.

§ 7. Men zal mij misschien te gemoet voeren, dat dit alles theoretische bezwaren zijn al of niet van waarde, maar dat daartegenover het practische voordeel staat, dat berekeningen met den osmotischen druk zooveel eenvoudiger zijn dan met den thermodynamischen potentiaal, maar die tegenwerping mist allen grond. Immers kinetische berekening kan daarmede niet bedoeld zijn, en voor de thermodynamische berekening geldt integendeel, dat men bij het gebruik maken van den thermodynamischen potentiaal niet één stap behoeft te doen, dien men niet op volkomen dezelfde wijze doet bij gebruik maken van den osmotischen druk. Gaarne zoude ik, om dit te bewijzen, afdrukken en stap voor stap volgen het bewijs door VAN 'T HOFF in zijn Vorlesungen gegeven, maar daar dit bewijs — door VAN 'T HOFF met zorg gekozen uit beschouwingen deels van hem zelf, deels van Lord RAYLEIGH, deels van Dr. DONNAN, dus zeker het fraaiste en eenvoudigste dat te vinden is — twee bladzijden druks beslaat zal ik slechts de hoofdbewerkingen aangeven en daarnaast de bewerkingen stellen, die bij dezelfde verwaarloozingen voor den thermodynamischen potentiaal noodig zijn.

1. Verwijder uit een oplossing van osmotischen druk P diosmotisch een hoeveelheid oplosmiddel, die een volume v inneemt. Door de stof wordt een arbeid $\underline{-Pv}$ geleverd.

2. Verwaarloos de dampspanningsverandering en de contractie der oplossing. (Dit wordt niet uitdrukkelijk gezegd, maar is blijkbaar voor het bewijs noodig).

3. Laat de hoeveelheid opgeloste stof diosmotisch verdampen, die in v opgelost was; haar volume zij dan V, de verrichte arbeid is:

$$\underline{pV}$$

(als wij v tegen V verwaarloozen).

4. Laat den damp zich uitbreiden tot oneindig volume; de verrichte arbeid is:

$$\int_{V}^{\infty} pdv = \underline{MRT\,l\,\frac{V_{\infty}}{V}}$$

1. De thermodynamische potentiaal is:

$$M\mu = pv + \int_{v_0}^{\gamma} pdv + MRTl(1-x) + F(T) + \int_{v_0}^{\gamma} \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} dv$$

pv wordt hier: $\underline{p_0 v_0}$.

2. Verwaarloos de veranderlijkheid van p met x en de compressibiliteit der vloeistof, dan is

$$\int_{v_0}^{\gamma} \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right) dv = 0 \quad \text{en} \quad \int_{v_0}^{v_{c_1}} pdv = 0.$$

3.

$$\int_{v_{c_1}}^{v_{c_2}} pdv = \underline{p_c\,(v_{c_2}} - v_{c_1})$$

4.

$$\int_{v_{c_2}}^{\gamma} pdv = \underline{MRT\,l\,\frac{\gamma}{v_{c_2}}}.$$

---

5. Pers nu dien damp weer in de oplossing dan wordt er een arbeid door de stof verricht:

$$-\int_{V}^{\infty} pdv = -\underline{MRT\,l\,\frac{V_{\infty}}{V}}$$

5. De thermodynamische potentiaal van zuiver water is:

$$M\mu = pv + \int_{v_q}^{\gamma} pdv + F(T)$$

$$\int_{v_q}^{\gamma} pdv = \underline{MRT\,l\,\frac{\gamma}{v_{c_2}}} \; ; \; pv = \underline{p_c\,v_{c_2}}$$

---

6. De totale hoeveelheid arbeid moet nul zijn, dus:

$$Pv = pV$$

6. De beide potentialen zijn gelijk, dus:

$$(p_0 - p_c)\,v_{c_1} = -MRT\,l\,(1-x)$$

wat ondanks de verschillende notatie hetzelfde is, als men $log(1-x)$ door $-x$ vervangt.

Men ziet dus, dat met elke integratie rechts een volkomen gelijksoortige bewerking links overeenkomt, al heeft zij daar niet altijd op dezelfde stof betrekking. Het eenige verschil is, dat men rechts de integratie direct uitvoert en links werkt met zuigers en membranen. En nu zal er niet licht iemand meer dan ik prijs stellen op aanschouwelijke voorstelling, maar dat men een integratie langs een isotherm niet vermag uit te voeren, zonder er twee zuigers en drie membranen bij te pas te brengen, dat schijnt mij toch een weinig „des Guten zu viel".

§ 8. En nu hebben wij het gunstigste geval beschouwd: verdunde oplossingen; hoe staat het met meer geconcentreerde? Men zal zeker ook daarvoor kringprocessen kunnen bedenken, zoodat men de in mijn eerste mededeeling uitgevoerde berekeningen kan doen zonder den *naam* „thermodynamische potentiaal" te noemen, maar men zal zeker niet langs thermodynamischen weg een formule voor den osmotischen druk kunnen opstellen, zonder de daar voorkomende integralen te bepalen.

Daardoor zou het den schijn krijgen alsof beide methoden in wezen eigenlijk gelijk waren; dit is zoo niet, de osmotische methode heeft nadeelen, die de andere niet kent. Immers wat wenscht men eigenlijk langs beide wegen te leeren kennen? Toch niet den osmotischen druk zelf, en de eigenschappen der oplossingen onder dien druk, dat wil bij geconcentreerde oplossingen zeggen: in merkbaar gecomprimeerden toestand. Datgene, waarom het te doen is, zijn de eigenschappen der oplossingen onder den druk van hun verzadigden damp: vriespunts- en dampspanningsverlaging, kookpuntsverhooging en deelingscoëfficient of juister (men verg. boven § 6) vriespunt, kookpunt, dampspanning van het mengsel en de concentratie van coëxisteerende phasen. En dit geldt niet alleen voor physici en chemici, die zelden of nooit met membranen werken, maar ook voor de biologen, voor wie membranen zoo uiterst gewichtig zijn. Want drukverschillen van een tiental atmosferen zullen toch bij biologische proeven wel zoo goed als nooit voorkomen en a fortiori niet in het levend organisme. Het evenwicht tusschen twee oplossingen zal dus wel nooit bereikt worden door *druk*verschil, maar door het *concentratie*verschil, vereischt om den druk gelijk te doen zijn. Met gecomprimeerde oplossingen heeft men dus ook hier niet te maken [1]).

[1]) Om die reden zou men ook bij de behandeling van werkelijk osmotische vragen nauwelijks veel verliezen wanneer men zich gewende ze zonder „osmotischen druk" te behandelen en eenvoudig de concentraties aan weerszijden van den

Voor de berekening beteekent dit, dat men bij gebruik maken van den thermodynamischen potentiaal de integratie langs de isotherm slechts behoeft uit te strekken tot den druk p_c, en de thermodynamische potentiaal is dan met voldoende benadering te bepalen uit de bekende dampdrukformule

$$-\log\frac{p_c}{p_k}=f\left(\frac{T_k}{T}-1\right)$$

zij het ook met den experimenteel bepaalden factor 7 in stede van de theoretisch gevonden waarde 4. Maar gebruikt men den osmotischen druk, dan kan men de integratie tot p_s uit den aard der zaak niet missen $\left(\text{in den term} \int\frac{\partial p}{\partial x}dv\right)$ en het is juist dit stuk van de isotherm, dat het minst bekend is, waar bijv. de variabiliteit van b zich het sterkst doet gevoelen, zelfs de eenige term, waarop deze invloed heeft als men de zooeven genoemde dampdrukformule gebruikt. Geheel noodeloos maakt men dus het resultaat minder zeker door het invoeren van den osmotischen druk.

En gesteld zelfs, dat men de gezochte uitdrukking gevonden had, wat zou men dan nog hebben? De grootheden, die men inderdaad wenscht te kennen en die ik reeds noemde, hangen wel bij verdunde oplossingen op eenvoudige wijze met den osmotischen druk samen, maar wij hebben geen enkele reden dit ook voor geconcentreerde oplossingen aan te nemen, of liever men kan wel met zekerheid zeggen, dat dit niet het geval is. Hoe daarentegen met behulp van den thermodynamischen potentiaal die grootheden zich laten bepalen, heeft VAN DER WAALS ons reeds vijftien jaar geleden geleerd.

§ 9. En ten slotte vergete men toch niet, dat oplossingen van niet-vluchtige stoffen bij lage temperaturen wel een groote rol spelen in de natuur, maar dat zij toch niet de *eenige* stoffen zijn die bestaan, en evenmin de eenige, die de wetenschappelijke aandacht verdienen. En toch moet de leer van den osmotischen druk noodzakelijk tot deze bepaald blijven. Men leidt zoo gaarne de wetten van kookpuntsverhooging en dampdruksverlaging uit den osmotischen druk af, maar men vergeet gewoonlijk, dat vele oplossingen juist kookpuntsverlaging

---

wand invoerde. Wel zou men op die wijze aan helderheid van uitdrukking winnen, getuige het voorbeeld door den Heer VAN LAAR aangehaald (Tastb. Gr. §5). Want de daar gegeven interpretatie moge nu juist of onjuist zijn, moeilijk kan ontkend worden, dat de gewraakte zinsneden licht misverstaan zullen worden in den zin van de bekende en herhaaldelijk ernstig besproken vraag van PUPIN, hoe toch bijv. een $CaCl_2$ oplossing van niet minder dan 53 Atm. osmotischen druk in een dun bekerglas kan bewaard worden zonder dit uiteen te doen springen?

en dampdrukverhooging bezitten [1]), en dat in elk geval zoodra de opgeloste stof ook maar in 't geringste vluchtig is de veranderingen van kookpunt en dampdruk niet meer uit den osmotischen druk kunnen afgeleid worden. En het is duidelijk, waarom? Het ligt immers reeds in elke definitie van den osmotischen druk, dat men hem alleen kan toepassen op die gevallen, waarin de eene komponent zich in zuiveren toestand uit het mengsel laat afscheiden, zooals NERNST voor het eerst duidelijk heeft uitgesproken. Daarmede is dus niet alleen het gansche gebied van hoogere temperaturen, waarbij alle stoffen min of meer vluchtig worden, uitgesloten, maar ook alle gevallen van niet totale ontmenging in vloeistof- of vasten toestand. Ook de methode der vriespuntdaling wordt daardoor getroffen. Wel kan men de vriespuntdaling uit den osmotischen druk berekenen, maar alleen dan, wanneer, zooals bij water en rietsuiker, de vaste stof die zich afscheidt, niet van variabele samenstelling is. Vaste oplossingen en mengkristallen in alle verhoudingen, die toch juist in de scheikunde zoo zeer de aandacht trekken, laten zich op deze wijze niet behandelen.

De physische chemie in haar tegenwoordigen toestand, herinnert wat haar quantitatieve deel betreft, in hooge mate aan de scheepvaart van een volk, dat het kompas nog niet kent. De kustscheepvaart wordt ijverig beoefend, hetzelfde beperkte gebied telkens en telkens doorkruist; maar in de open zee ver van den rand, durft men zich niet te begeven, en te recht, want groot is het gevaar van ondergang in de hooggaande golven van wilde hypothesen. Daaraan kan alleen een einde komen door een betrouwbaar kompas. De physische chemie kan het zich verschaffen als zij haar leer van den osmotischen druk wil laten varen voor die van den thermodynamischen potentiaal in verband met een goed gefundeerde toestandsvergelijking.

Sterrenkunde. — De Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN biedt eene mededeeling aan van den Heer J. WEEDER: „*Nauwkeurige benaderingsformules voor de verhoudingen der driehoeken in de berekening van eene elliptische baan uit 3 waarnemingen.*"

(Mede aangeboden door den Heer E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN).

De plaatsen in de ruimte, ingenomen door de waargenomen planeet of komeet op de tijden t_1, t_2 en t_3 duid ik aan door P_1, P_2 en P_3 en de plaats der zon door Z.

Bij het berekenen van eene elliptische baan wordt ongeveer als

[1]) Verg. Théorie Moléculaire § 17.

volgt te werk gegaan; eerst becijfert men langs den weg van opeenvolgende benadering de afstanden $P_1Z = r_1$, $P_2Z = r_2$, $P_3Z = r_3$ uit de gegevens der waarnemingen, om vervolgens uit deze 3 afstanden, langs rechtstreekschen weg en zonder daarbij gebruik te maken van de tusschentijden, de elementen der baan te berekenen. Uit de verkregen ellips kunnen dan als een toets op de nauwkeurigheid der uitkomsten, de tusschentijden weer berekend en met de werkelijke vergeleken worden. Bij volmaakte overeenstemming voldoet de gevonden ellips aan alle voorwaarden van het vraagstuk, maar in den regel is het anders. De oorzaak hiervan is, dat men zich ter berekening van de afstanden r_1, r_2 en r_3 bedient van benaderingsformules om de verhoudingen $\frac{\text{driehoek } P_1ZP_2}{\text{driehoek } P_1ZP_3} = n_3$ en $\frac{\text{driehoek } P_2ZP_3}{\text{driehoek } P_1ZP_3} = n_1$ uit te drukken in de tusschentijden en de drie te zoeken afstanden zelf, met verwaarloozing van termen van de 2e, 3e of 4e orde der tusschentijden. Er zijn namelijk voor n_1 en n_3 verschillende uitdrukkingen voorgesteld, de eene door grooteren eenvoud, de andere door grootere nauwkeurigheid zich aanbevelend, doch voor zoover mij bekend is laten alle, in het algemeene geval van ongelijke tusschentijden, grootheden buiten rekening van de 4e orde der tusschentijden.

De fouten in de berekende afstanden r_1, r_2 en r_3 en die in de uit hen afgeleide baanelementen zijn in het algemeen van dezelfde orde als de verwaarloozing toegelaten in de uitdrukkingen voor n_1 en n_3.

Nauwkeurige en tegelijk eenvoudige uitdrukkingen voor n_1 en n_3 zijn gegeven door J. W. Gibbs[1]).

Het doel van deze mededeeling is, naar het denkbeeld van Gibbs, voor n_1 en n_3 uitdrukkingen te ontwikkelen, die de termen van de 4e orde insluiten; terwijl eene nieuwe afleiding voor de Gibbs'sche verhoudingen zich daarbij voordoet.

Zij in de gezochte ellips P de plaats van het hemellicht ten tijde t, x en y hare rechthoekige coördinaten in het baanvlak met oorsprong in de zon, en $r = ZP$, zoo voldoen x en y aan de onderstaande differentiaalvergelijkingen:

$$\frac{d^2x}{d\tau^2} = -\frac{x}{r^3} = \ddot{x} \qquad \frac{d^2y}{d\tau^2} = -\frac{y}{r^3} = \ddot{y}$$

in welke vergelijkingen, in plaats van den tijd t, als onafhankelijk veranderlijke $\tau = k(t - t_1)$ is gesteld; τ is dus de tijd, gerekend van

1) J. W. Gibbs, On the determination of elliptic orbits from three complete observations. Memoirs of the national academy of sciences. Vol. IV, 2; p. 81. Washington 1889,

het tijdstip der eerste waarneming af en uitgedrukt in de eenheid, voor welke in het zonnestelsel de versnelling gelijk 1 is op een afstand van de zon, die als eenheid van lengte is aangenomen; k is de constante van GAUSS [$log\, k = 8.235\ 581\ 4414 - 10$].

De rechthoekige coördinaten van P_1, P_2, P_3 door respectievelijk gelijke indices onderscheidende, merk ik op, dat $n = \frac{x_1 y - y_1 x}{x_1 y_3 - y_1 x_3} = \frac{\text{driehoek } P_1 Z P}{\text{driehoek } P_1 Z P_3}$ aan eene gelijksoortige differentiaalvergelijking voldoet als x en y, namelijk:

$$\frac{d^2 n}{d\tau^2} = -\frac{n}{r^3} = \ddot{n}\,.$$

Op de tijden	$t_1\ (\tau = 0)$,	$t_2\ (\tau = \tau_2)$,	$t_3\ (\tau = \tau_3)$ zijn
de waarden van n	0	$+n_2$	$+1$
en die van $\ddot{n}$	0	$-\frac{n_2}{r_2^3}$	$-\frac{1}{r_3^3}$

Bij ontwikkeling van n naar MAC LAURIN in de reeks der opklimmende machten van τ, zullen derhalve de termen van de 0^e en 2^e macht ontbreken. Gaat men bij die ontwikkeling niet verder dan de 4^e macht van τ, zoo behoeft men slechts 3 onbepaalde coëfficienten die zich uit de onderstaande 4 betrekkingen laten elimineeren.

$$\begin{aligned}
n_2 &= K_1\tau_2 + K_3\tau_2^3 + K_4\tau_2^4 + f_4 \\
1 &= K_1\tau_3 + K_3\tau_3^3 + K_4\tau_3^4 + F_4 \\
-\frac{n_2}{r_2^3} &= \qquad\quad + 6K_3\tau_2 + 12K_4\tau_2^2 + f_2 \\
-\frac{1}{r_3^3} &= \qquad\quad + 6K_3\tau_3 + 12K_4\tau_3^2 + F_2\,.
\end{aligned}$$

De overblijvende betrekking levert eene uitdrukking op voor n_2 in τ_2, τ_3, r_2, r_3 en de resttermen f_4, F_4, f_2 en F_2.

De indices, die ik voor de resttermen gebruikt heb, geven aan, van welke orde der tusschentijden deze zijn; zoo is F_4, die begint met $K_5\tau_3^5$, van de 4^e orde der tusschentijden, hetgeen blijkt door de coëfficienten K uit te drukken in de afgeleiden van n voor $\tau = 0$ en de laatste met behulp van de differentiaalvergelijking voor n te ontwikkelen als producten van $\dot{n}_0$. Om duidelijker te zijn, laat ik hier die ontwikkeling volgen.

$$\frac{d^3 n}{d\tau^3} = -n\dot{z} - z\dot{n}\,, \quad \text{waar } z \text{ gesteld is voor } \frac{1}{r^3}$$

$$\frac{d^4 n}{d\tau^4} = (z^2 - \ddot{z})\,n - 2\dot{z}\dot{n}$$

$$\frac{d^5 n}{d\tau^5} = (4z\dot{z} - \dddot{z})\, n + (z^2 - 3\ddot{z})\, \dot{n} .$$

Uit de differentiaalvergelijking $\frac{d}{d\tau}(r^3\ddot{r} + r) = 0$, aan welke r voldoet, laat zich de volgende differentiaalvergelijking voor $z = \frac{1}{r^3}$ afleiden :

$$\dddot{z} = \dot{z}\left(5\frac{\ddot{z}}{z} - \frac{40}{9}\frac{\dot{z}^2}{z^2} - z\right)$$

waarvan men zich kan bedienen, om uit de hoogere afgeleiden van n $\dddot{z}$ te verwijderen.

$$\frac{d^5 n}{d\tau^5} = 5\left(z - \frac{\ddot{z}}{z} + \frac{8}{9}\frac{\dot{z}^2}{z^2}\right)\dot{z} n + (z^2 - 3\ddot{z})\, \dot{n} .$$

Voor $\tau = 0$ is $n = 0$ en $\dot{n} = K_1$, derhalve

$$K_3 = -\frac{1}{6} z_1 K_1 \quad , \quad K_4 = -\frac{1}{12}\dot{z}_1 K_1 \quad , \quad K_5 = \frac{z_1^2 - 3\ddot{z}_1}{120} K_1 .$$

Door substitutie van deze uitdrukkingen voor de coëfficienten K in de tweede der 4 betrekkingen, wordt deze :

$$1 = K_1 \tau_2 \left\{1 - \frac{1}{6} z_1 \tau_2^2 - \frac{1}{12}\dot{z}_1 \tau_2^3 + \frac{z_1^2 - 3\ddot{z}_1}{120}\tau_2^4 \ldots\right\}$$

en hieruit is duidelijk dat K_1 en de andere coëfficienten K voorzoover zij van de tusschentijden afhangen, zijn van de orde $\frac{1}{\tau_2}$.

Uit de 4 betrekkingen met de onbepaalde coëfficienten K_1, K_3, K_4 wordt door eliminatie van deze gevonden :

$$\left\{n_3 - f_4 - \frac{\tau_2^2 + \tau_2\tau_3 - \tau_3^2}{12}\left(\frac{n_3}{r_3^3} + f_3\right)\right\}\tau_2 = \left\{1 - F_4 - \frac{\tau_3^2 + \tau_3\tau_2 - \tau_2^2}{12}\left(\frac{1}{r_2^3} + F_2\right)\right\}\tau_3 .$$

Uit deze vergelijking los ik op :

$$n_3 = \frac{\tau_3}{\tau_2}\,\frac{1 - \dfrac{\tau_3^2 + \tau_3\tau_2 - \tau_2^2}{12 r_2^3}}{1 - \dfrac{\tau_2^2 + \tau_2\tau_3 - \tau_3^2}{12 r_3^3}} + R_4$$

waarin de restterm

$$R_4 = \frac{f_4 + f_3\,\dfrac{\tau_2^2 + \tau_2\tau_3 - \tau_3^2}{12} - \dfrac{\tau_3}{\tau_2}\left\{F_4 + F_2\,\dfrac{\tau_3^2 + \tau_3\tau_2 - \tau_2^2}{12}\right\}}{1 - \dfrac{\tau_2^2 + \tau_2\tau_3 - \tau_3^2}{12 r_3^3}} .$$

Deze restterm is klaarblijkelijk van de 4e orde der tusschentijden. Termen hooger dan de 4e orde verwaarloozende, kan men in R_4 f_4 door $K_5\tau_3^5$, F_4 door $K_5\tau_2^5$, f_2 door $20K_5\tau_3^3$ en F_2 door $20K_5\tau_2^3$ vervangen; en verkrijgt dan als correctieterm van de 4e orde

$$+\frac{1}{3}K_5\tau_3(\tau_2+\tau_3)(\tau_2-\tau_3)(2\tau_2-\tau_3)(\tau_2-2\tau_3),$$

welke uitdrukking wegens den laatsten factor verdwijnt voor het geval van gelijke tusschentijden.

De overeenkomstige benaderingsformule voor n_1 laat zich afleiden door de naar den tijd veranderlijke verhouding $\frac{\text{driehoek } PZP_3}{\text{driehoek } P_1ZP_3}$ te ontwikkelen naar opklimmende machten van $k(t_3-t)$, en voorts te handelen, zooals hier is uiteengezet voor n_3. De uitkomst voor n_1 wordt uit de vorige verkregen door de indices 1 en 3 met elkander te verwisselen, waarbij met τ_1 wordt bedoeld $k(t_3-t_2)$; derhalve:

$$n_1=\frac{\tau_1}{\tau_2}\frac{1-\dfrac{\tau_1^2+\tau_1\tau_3-\tau_3^2}{12r_1^3}}{1-\dfrac{\tau_2^2+\tau_2\tau_1-\tau_1^2}{12r_2^3}}-R_4.$$

De restterm van n_1 is niet alleen van gelijke orde als die van n_3, maar heeft zelfs in de 4e orde gelijke absolute waarde, doch ander teeken. Men ziet dit in, door gebruik makende van de betrekking $\tau_2=\tau_1+\tau_3$ de correctie van de 4e orde voor n_3 uit te drukken in τ_1 en τ_3; ze verkrijgt daardoor den in τ_1 en τ_3 symmetrischen vorm:

$$\frac{1}{3}K_5\tau_1\tau_3(2\tau_1+\tau_3)(\tau_1+2\tau_3)(\tau_1-\tau_3).$$

Hier mag in de rest van n_1 de coëfficient $L_5=K_5$ gesteld worden. Steeds leveren derhalve deze benaderingsformules voor n_1+n_3 eene, met insluiting van de 4e orde der tusschentijden, nauwkeurige waarde op (verg. p. 818).

De noemers dezer uitdrukkingen voor n_1 en n_3, ofschoon hier naar den vorm ongelijk, zijn inderdaad gelijk; de uitdrukkingen zelf komen overeen met die, welke volgen uit de door Gibbs aangenomen grondvergelijking tusschen de 3 vectoren ZP_1, ZP_2 en ZP_3, welke zich gemakkelijk tot onderstaanden vorm laat brengen:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2}\left(1-\frac{\tau_1^2+\tau_1\tau_3-\tau_3^2}{12r_1^3}\right)\overline{ZP_1}+\frac{\tau_3}{\tau_2}\left(1-\frac{\tau_3^2+\tau_3\tau_1-\tau_1^2}{12r_3^3}\right)\overline{ZP_3}=$$

$$=\left(1-\frac{\tau_2^2+\tau_2\tau_3-\tau_3^2}{12r_2^3}\right)\overline{ZP_2}.$$

Aan deze vergelijking wordt door de werkelijke plaatsen van het hemellicht voldaan bij verwaarloozing eener rest, die van de 5e orde der tusschentijden is. Dit beteekent intusschen weinig ten opzichte van de nauwkeurigheid der naar GIBBS' methode berekende plaatsen, door welke ze streng bevredigd worden; immers zal elk stel vectorcorrecties $\Delta \overline{ZP_1}$, $\Delta \overline{ZP_2}$ en $\Delta \overline{ZP_3}$ de overeenstemming beneden de 5e orde der tusschentijden niet verstoren, mits deze voldoen aan:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} \Delta \overline{ZP_1} + \frac{\tau_3}{\tau_2} \Delta \overline{ZP_3} = \Delta \overline{ZP_2}$$

en zelf niet beneden de 3e orde dier tusschentijden zijn. Daar in de GIBBS'sche methode de verhoudingen n_1 en n_3 met fouten van de 4e orde zijn aangedaan, zou hieruit volgen dat de naar die methode berekende plaatsen ook in de 4e orde onjuist zijn. Aan de omstandigheid evenwel dat GIBBS' methode voor $n_1 + n_3$ de termen van 4e orde in alle gevallen insluit, is het te danken, dat hare uitkomsten toch wel in termen der 4e orde juist zijn.

Deze bijzonderheid der GIBBS'sche methode is in het licht gesteld door E. WEISS [1]).

Ten einde voor n_1 en n_3 uitdrukkingen te verkrijgen, die in alle gevallen de 4e orde der tusschentijden insluiten, en behalve die tusschentijden slechts $\frac{1}{r_1^3} = z_1$, $\frac{1}{r_2^3} = z_2$ en $\frac{1}{r_3^3} = z_3$ bevatten, heb ik gebruik gemaakt van de reeds op bladz. 3 afgeleide betrekking $K_3 = -\frac{1}{6} z_1 K_1$.

Uitgaande van de ontwikkeling:

$$n = K_1 \tau + K_3 \tau^3 + K_4 \tau^4 + K_5 \tau^5 + \text{rest van } 5^e \text{ orde}$$

kan ik over de volgende betrekkingen tusschen de coefficiënten K, en de grootheden z_1, z_2, z_3 en n_3 beschikken.

$$\begin{aligned} n_3 &= K_1 \tau_3 + K_3 \tau_3^3 + K_4 \tau_3^4 + K_5 \tau_3^5 + f_1 \\ 1 &= K_1 \tau_2 + K_3 \tau_2^3 + K_4 \tau_2^4 + K_5 \tau_2^5 + F_1 \\ -z_3 n_3 &= \quad + 6K_3 \tau_3 + 12K_4 \tau_3^2 + 20K_5 \tau_3^3 + f_3 \\ -z_2 &= \quad + 6K_3 \tau_2 + 12K_4 \tau_2^2 + 20K_5 \tau_2^3 + F_3 \\ 0 &= K_1 z_1 + 6K_3 \end{aligned}$$

Door eliminatie van K_1, K_3, K_4 en K_5 wordt uit deze de volgende vergelijking verkregen.

---

[1]) E. WEISS, Ueber die Bestimmung der Bahn eines Himmelskörpers aus drei Beobachtungen. Denkschriften der Mathem. Naturw. Classe der Wiener Akademie. Bd. LX (1893).

$$\tau_2 \left\{ (n_3 - f_5)\left(1 + \frac{\tau_2^2(2\tau_2 - 5\tau_3)}{60\tau_3} z_1\right) - \right.$$

$$\left. - (n_3 z_2 + f_3)\left(\frac{2\tau_2^3 + 2\tau_2^2\tau_3 + 2\tau_2\tau_3^2 - 3\tau_3^3}{60\tau_3} - \frac{\tau_2^2\tau_3(4\tau_2 - 3\tau_3)}{720} z_1\right)\right\} =$$

$$= \tau_3 \left\{ (1 - F_5)\left(1 + \frac{\tau_3^2(2\tau_3 - 5\tau_2)}{60\tau_2} z_1\right) - \right.$$

$$\left. - (z_3 + F_3)\left(\frac{2\tau_3^3 + 2\tau_3^2\tau_2 + 2\tau_3\tau_2^2 - 3\tau_2^3}{60\tau_2} - \frac{\tau_3^2\tau_2(4\tau_3 - 3\tau_2)}{720} z_1\right)\right\}.$$

Ter bekorting vervang ik hierin de uitdrukkingen die alleen afhangen van de tusschentijden, door enkele letters, stellende:

$$A_{2.3} = \frac{\tau_2^2(2\tau_2 - 5\tau_3)}{60\tau_3} \qquad A_{3.2} = \frac{\tau_3^2(2\tau_3 - 5\tau_2)}{60\tau_2}$$

$$B_{2.3} = \frac{-2\tau_2^3 - 2\tau_2^2\tau_3 - 2\tau_2\tau_3^2 + 3\tau_3^3}{60\tau_3} \qquad B_{3.2} = \frac{-2\tau_3^3 - 2\tau_3^2\tau_2 - 2\tau_3\tau_2^2 + 3\tau_2^3}{60\tau_2}$$

$$C_{2.3} = \frac{\tau_2^2\tau_3(4\tau_2 - 3\tau_3)}{720} \qquad C_{3.2} = \frac{\tau_3^2\tau_2(4\tau_3 - 3\tau_2)}{720}.$$

dan levert de vergelijking, opgelost naar n_3, voor deze verhouding de onderstaande uitdrukking op:

$$n_3 = \frac{\tau_3}{\tau_2} \times \frac{1 + A_{3.2}\, z_1 + B_{3.2}\, z_3 + C_{3.2}\, z_1\, z_3}{1 + A_{2.3} z_1 + B_{2.3}\, z_2 + C_{2.3}\, z_1\, z_2} + R_5 \quad . \quad . \quad (I)$$

De restterm R_5 bevat de grootheden F_5, f_5, F_3 en f_3; voor deze stel ik, ten einde de waarde van R_5 in de 5e orde der tusschentijden op te maken, $f_5 = K_6\, \tau_3^6$, $F_5 = K_6\, \tau_2^6$, $f_3 = 30\, K_6\, \tau_3^4$ en $F_3 = 30\, K_6\, \tau_2^4$; er wordt dan gevonden:

$$R_5 = \tfrac{1}{2} K_6\, (\tau_2^4 - \tau_2^3\, \tau_3 - \tau_2^2\, \tau_3^2 - \tau_2\, \tau_3^3 + \tau_3^4)\, \tau_3\, (\tau_2 - \tau_3).$$

Daar de 4de machtsvergelijking $1 - x - x^2 - x^3 + x^4 = 0$ een wortel heeft tusschen 0 en 1, en wel $x = 0{,}5806$, zullen de termen van de 5e orde uit de rest verdwijnen, als $\tau_3 = 0.5806\, \tau_2$.

De overeenkomstige benadering voor n_1 wordt verkregen door eene uitdrukking, welke ontstaat uit die voor n_3 door overal de indices 1 en 3 met elkander te verwisselen, derhalve:

$$n_1 = \frac{\tau_1}{\tau_2} \times \frac{1 + A_{1.2}\, z_3 + B_{1.2}\, z_1 + C_{1.2}\, z_3\, z_1}{1 + A_{2.1}\, z_3 + B_{2.1}\, z_2 + C_{2.1}\, z_3\, z_2} \quad . \quad . \quad . \quad (II)$$

De beteekenis der nieuwe letters is naar het voorschrift der verwisseling van indices 1 en 3.

$$A_{1.2} = \frac{\tau_1^2(2\tau_1 - 5\tau_2)}{60\,\tau_2} \qquad A_{2.1} = \frac{\tau_2^2(2\tau_2 - 5\tau_1)}{60\,\tau_1}$$

$$B_{1.2} = \frac{-2\tau_1^3 - 2\tau_1^2\,\tau_2 - 2\tau_1\,\tau_2^2 + 3\tau_2^3}{60\,\tau_2} \qquad B_{2.1} = \frac{-2\tau_2^3 - 2\tau_2^2\,\tau_1 - 2\tau_2\,\tau_1^2 + 3\tau_1^3}{60\,\tau_1}$$

$$C_{1.2} = \frac{\tau_1^2\,\tau_2\,(4\tau_1 - 3\tau_2)}{720} \qquad C_{2.1} = \frac{\tau_2^2\,\tau_1\,(4\tau_2 - 3\tau_1)}{720}.$$

In de rest, die behoort bij deze uitdrukking voor n_1, zal de term van 5e orde:

$$\tfrac{1}{2} L_6 (\tau_3^4 - \tau_3^3 \tau_1 - \tau_3^2 \tau_1^2 - \tau_3 \tau_1^3 + \tau_1^4) \tau_1 (\tau_3 - \tau_1)$$

verdwijnen ingeval $\tau_1 = 0.5806\, \tau_3$, derhalve grijpt dat verdwijnen in geen geval plaats tegelijk voor n_1 en voor n_3.

L_6 treedt op als coëfficient van τ_6 in de reeksontwikkeling voor $\dfrac{\text{driehoek } PZP_3}{\text{driehoek } P_1ZP_3}$ naar opklimmende machten van $\tau = k(t_3 - t)$, terwijl door K_6 de coëfficient werd aangegeven van τ^6 in de reeksontwikkeling voor $\dfrac{\text{driehoek } P_1ZP}{\text{driehoek } P_1ZP_3}$, waar de veranderlijke τ beteekent $k(t - t_1)$.

Indien de eerste dier ontwikkelingen geschiedde naar machten van $k(t - t_3) = -\tau$, zou tusschen elk paar gelijknamige coëfficienten het verband bestaan, dat hare som ten opzichte van τ_3 éene orde hooger was dan de coëfficienten zelf. Men mag dus, termen van hoogere orde dan de 5de verwaarloozende, de coëfficienten K_6 en L_6 in absolute waarde gelijk, doch verschillend van teeken aannemen.

Van een dergelijk verband maakte ik op bladz. 815 gebruik, toen ik de coëfficienten K_6 en L_6 in de resten van 4e orde aan elkaar gelijk stelde. Bij de nieuwe uitdrukkingen voor n_1 en n_3 laten zich nu, door te stellen $L_6 = -K_6$, de volgende waarden afleiden voor den restterm der 5e orde van $n_1 + n_3$.

Rest van $n_1 + n_3 = \tfrac{1}{2} K_6\, \tau_1\tau_2\tau_3 (\tau_1 - \tau_3)(2\tau_2^2 + \tau_1\tau_3)$.

Bij gelijkheid der tusschentijden is de fout in $n_1 + n_3$ derhalve van de 6e orde.

Naar de aangegeven handelwijze de termen der 4e orde insluitend, vindt men voor de 3e verhouding $\dfrac{\text{driehoek } P_2ZP_1}{\text{driehoek } P_3ZP_2} = \dfrac{n_3}{n_1}$

$$\frac{n_3}{n_1} = \frac{\tau_3}{\tau_1} \times \frac{1 + A_{3.1}z_2 + B_{3.1}z_3 + C_{3.1}z_2z_3}{1 + A_{1.3}z_2 + B_{1.3}z_1 + C_{13}z_2z_1}, \quad . \quad . \quad . \quad (III)$$

en daarbij als rest der 5e orde

$$+ \tfrac{1}{2} K_6 \frac{\tau_3}{\tau_1} \tau_2^2 (\tau_3^4 + \tau_3^3\tau_1 - \tau_3^2\tau_1^2 + \tau_3\tau_1^3 + \tau_1^4)$$

Voor een der voorbeelden uit Gauss' *Theoria Motus* (Libr. II, Sect. I cc. 156—158) heb ik naar de formules I, II en III de 3 verhoudingen becijferd. De streng juiste waarden dier verhoudingen en de uitkomsten der Gibbs'sche uitdrukkingen voor dit voorbeeld ontleen ik aan P. Harzer's *Bestimmung und Verbesserung der Bahnen von Himmelskörpern nach drei Beobachtungen* p. 8. [1])

---

[1]) Publication der Sternwarte in Kiel, XI.

De heliocentrische beweging der planeet Pallas was van de 1e tot de 3e waarneming 22° 33′.

$log\ \tau_1 = 9.8362703 \quad log\ \tau_2 = 0.0854631 \quad log\ \tau_3 = 9.7255594$

$log\ r_1 = 0.3630906 \quad log\ r_2 = 0.3507163 \quad log\ r_3 = 0.3369508$

Deze waarden voor $log\ r$ zijn ook naar HARZER, en verschillen een weinig van die naar GAUSS.

Uitkomsten voor	$log\ n_1$	en voor	$log\ n_3$
GIBBS	9.7572961	GIBBS	9.6480108
Formule II	9.7572928	Formule I	9.6480167
Streng	9.7572923	Streng	9.6480201

Formule III levert mij op: $log \frac{n_3}{n_1} = 9.8907237.$

Met de opgegeven logarithmen komen de onderstaande getalwaarden overeen.

	n_1		n_3		$n_3 : n_1$
Streng	0.5718634		0.4446518		0.7775491
F. II	0.5718641	F. I	0.4446484	F. III	0.7775418
verschillen	— 0.0000007		+ 0.0000034		+ 0.0000073

Uit de resttermen der formules berekende ik, dat de resten der 5e orde zich verhouden als — 9, + 72 en + 140. Vergelijkt men deze getallen met de overblijvende verschillen, dan blijkt, dat zij voor dit voorbeeld tot de 7e decimaal verdwijnen zouden, indien het gelukte ook de termen der 5e orde in de uitdrukkingen op te nemen.

Wat de becijfering der van τ_1, τ_2, τ_3 afhankelijke grootheden A en B betreft, wijs ik er op, dat die vlug geschiedt door deze vormen aldus te wijzigen:

$$A_{12} = -\frac{\tau_3}{10}\left(\frac{1}{2}\frac{\tau_1^2}{\tau_3} + \frac{1}{3}\frac{\tau_1^2}{\tau_2}\right) \quad B_{1.2} = +\frac{\tau_1}{10}\left\{\frac{1}{2}\frac{\tau_2^2}{\tau_1} - \frac{1}{3}\left(\tau_1 + \tau_2 + \frac{\tau_1^2}{\tau_2}\right)\right\}$$

$$A_{2.1} = -\frac{\tau_3}{10}\left(\frac{1}{2}\frac{\tau_2^2}{\tau_3} - \frac{1}{3}\frac{\tau_2^2}{\tau_1}\right) \quad B_{2.1} = +\frac{\tau_2}{10}\left\{\frac{1}{2}\frac{\tau_1^2}{\tau_2} - \frac{1}{3}\left(\tau_1 + \tau_2 + \frac{\tau_2^2}{\tau_1}\right)\right\}$$

$$A_{32} = -\frac{\tau_1}{10}\left(\frac{1}{2}\frac{\tau_3^2}{\tau_1} + \frac{1}{3}\frac{\tau_3^2}{\tau_2}\right) \quad B_{3.2} = +\frac{\tau_3}{10}\left\{\frac{1}{2}\frac{\tau_2^2}{\tau_3} - \frac{1}{3}\left(\tau_2 + \tau_3 + \frac{\tau_3^2}{\tau_2}\right)\right\}$$

$$A_{2.3} = -\frac{\tau_1}{10}\left(\frac{1}{2}\frac{\tau_2^2}{\tau_1} - \frac{1}{3}\frac{\tau_2^2}{\tau_3}\right) \quad B_{2.3} = +\frac{\tau_2}{10}\left\{\frac{1}{2}\frac{\tau_3^2}{\tau_2} - \frac{1}{3}\left(\tau_2 + \tau_3 + \frac{\tau_2^2}{\tau_3}\right)\right\}$$

$$A_{3.1} = -\frac{\tau_2}{10}\left(\frac{1}{2}\frac{\tau_3^2}{\tau_2} + \frac{1}{3}\frac{\tau_3^2}{\tau_1}\right) \quad B_{3.1} = +\frac{\tau_3}{10}\left\{\frac{1}{2}\frac{\tau_1^2}{\tau_3} + \frac{1}{3}\left(\tau_1 - \tau_3 + \frac{\tau_3^2}{\tau_1}\right)\right\}$$

$$A_{1.3} = -\frac{\tau_2}{10}\left(\frac{1}{2}\frac{\tau_1^2}{\tau_2} + \frac{1}{3}\frac{\tau_1^2}{\tau_3}\right) \quad B_{1.3} = +\frac{\tau_1}{10}\left\{\frac{1}{2}\frac{\tau_3^2}{\tau_1} + \frac{1}{3}\left(\tau_3 - \tau_1 + \frac{\tau_1^2}{\tau_3}\right)\right\}.$$

Natuurkunde. — De Heer H. KAMERLINGH ONNES biedt een mededeeling aan van den Heer MAX REINGANUM te Straatsburg: „*Ueber electrooptische Konstanten der Metalle*”.

(Mede aangeboden door den Heer LORENTZ).

Für die Electronentheorie der Metalle ist es von Interesse, Resultate derselben unter möglichst wenig eingehenden Annahmen abzuleiten.

Einen Weg hierzu bilden die bekannten Untersuchungen von HAGEN und RUBENS [1]) über die Perioden, bis zu denen die Beziehung der MAXWELL'schen Theorie zwischen Emissionsvermögen und electrischer Leitfähigkeit gültig ist.

Unsere Betrachtung hängt davon ab, wie weit sich die Grenze abschätzen lässt, bis zu der das galvanische Leitvermögen für das optische Verhalten massgebend ist.

Die electrische Leitfähigkeit ist nach der Electronentheorie durch die Formel gegeben [2])

$$\sigma = \frac{1}{2}\frac{l}{u}\frac{e^2\mathfrak{N}}{m} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots (1)$$

in der σ die Leitfähigkeit, l die mittlere Weglänge, u die mittlere Geschwindigkeit, e die Ladung, m die Masse und $\mathfrak{N}$ die Zahl der Electronen pro Volumeinheit bedeutet.

Führt man für $\frac{l}{u}$ den Wert τ ein, wenn τ die mittlere Zeit zwischen zwei Stössen bezeichnet, so erhält man

$$\sigma = \frac{1}{2}\tau\frac{e^2\mathfrak{N}}{m} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots (2)$$

Die Zeit τ ist also massgebend für die Leitfähigkeit der Metalle.

Die Ableitung der Formel beruht nun auf der Vorstellung, dass während der Dauer der electrischen Kraftwirkung auf jedes Electron mehrere Stösse kommen.

Wird also die Periode der Kraft von der Grössenordnung τ der Zeit zwischen zwei Stössen, so wird das galvanische Leitvermögen beginnen nicht mehr massgebend für die Erscheinung zu sein.

---

[1]) E. HAGEN und H. RUBENS. Ueber Beziehungen des Reflexions- und Emissionsvermögens der Metalle zu ihrem electrischen Leitvermögen. Ann. d. Phys. 11 S. 873—901. 1903.

[2]) Man erhält die Formel, wenn man bei DRUDE Ann. d. Phys. 1 1900. Zur Electronentheorie der Metalle, in Gleichung (18) S. 576 für $\varkappa$ T den Wert $\frac{mu^2}{2}$ einsetzt.

S. auch E. VAN EVERDINGEN. Metingen over het verschijnsel van Hall. Diss. Leiden 1897. E. RIECKE. Wied. Ann. 66 S. 353 u. 545. 1898.

Diese Grenze lässt sich aus den Versuchen von HAGEN und RUBENS

. (3)
ıc. cit.),
s 10 %
ngefähr
ı setzen.
' Kraft-
Stössen

BERICHTIGUNG *zur* **Abhandlung des Herrn MAX REINGANUM „über electroopische Konstanten der Metalle" S. 821.**

„Op pag. 821 der Verhandeling van den Heer **REINGANUM** „über electrooptische Konstanten der Metalle" te lezen:

Die Leitfähigkeit σ_{18° des Kupfers ist 57,2 10^{-5} an Stelle von 39.2.10^{-5} zu setzen.

Die Zahl $\frac{e^2\mathfrak{N}}{m}$ ergiebt sich dann zu 68.5.10^{9} statt 47.09.10^{9} und $e\mathfrak{N}$ zu 3.68.10^{3} an Stelle von 2.53.10^{3} Einheiten.

Da die Rechnung nur die Grössenordnung von $e\mathfrak{N}$ feststellen soll, so ist der Fehler für das Hauptresultat nicht von Bedeutung.

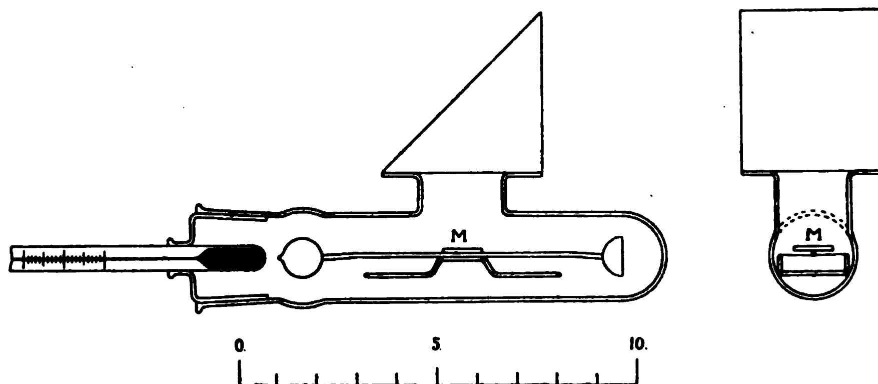
Die Berechnung der Weglänge wird von der Aenderung nicht berührt."

on $\frac{e^2\mathfrak{N}}{m}$
ıus den
,86.10^{7}
Wenn
e einer
ı eines
Kupfer,
rdnung
ıit den
ıhl der
rössen-
r nicht
las ge-
genden
durch
. Phys.
S. 506.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Med. No. 94*a* uit het Nat. Lab. te Leiden Dr. ARTHUR W. GRAY. *Toepassing van den baroscoop op de bepaling van de dichtheden van gassen en dampen.* (Voorloopige mededeeling).

(Mede aangeboden door den Heer LORENTZ.)

Tot het bepalen van de dichtheden van gassen, in 't bijzonder van stroomend gas hebben FITZGERALD[1]), LOMMEL[2]), SIEGERT en DÜRR[3]), MESLANS[4]), PRECHT[5]) e. a. op verschillende wijze gebruik gemaakt van het beginsel van den baroscoop. Bij den toestel, die in het volgende beschreven is, was het er vooral om te doen eene groote gevoeligheid te verkrijgen bij eene weinig omslachtige behandeling en bij een gering volume.



De toestel is in bijgaande figuur in hoofdtrekken afgebeeld. Een glazen capillair draagt aan het eene uiteinde een gesloten glazen bol, aan het andere een halfbolvormige schaal van denzelfden diameter, hetzelfde gewicht en hetzelfde glas. Deze capillair is bevestigd op een horizontalen kwartsdraad, gespannen op een glazen raampje, en voorzien van een spiegeltje M, zoodat draaiingen om de kwartsdraad[6]) als as met kijker en schaal kunnen worden gemeten.

1) G. F. FITZGERALD. Fortschritte der Physik v. 41, p. 102, 1885.

2) E. LOMMEL. Wied. Ann. v. 27, p. 144, 1886.

3) A. SIEGERT en W. DÜRR. Zs. f. Instr.k. v. 8, p. 258, 1888.

4) M. MESLANS. C. R. v. 117, p. 386, 1893.

5) H. PRECHT. Zs. f. Instr.k. v. 13, p. 36, 1893.

6) Het denkbeeld van den kwartsdraad ontleende ik aan de gevoelige chemische balans van NERNST en RIESENFELD. Beibl. v. 28, p. 380, 1904 waarop Prof. KAMERLINGH ONNES mijne aandacht vestigde. Veel gevoeliger instrumenten zijn echter de kwartsdraad zwaartekrachtsbalans van THRELLFALL en POLLOCK R. S. Trans. v. 193, A, p. 215, 1900 en de magnetograph van WATSON, Proc. Phys. Soc. London. v. 19, p. 102, 1904.

Heeft men het instrument gecalibreerd, dan wordt de dichtheid van het daarin gebrachte gas onmiddellijk door de schaalaflezing gegeven, terwijl de thermometer- en manometeraflezingen het mogelijk maken de dichtheid van het gas onder normale omstandigheden, wanneer de samendrukbaarheid van het gas bekend is uit de waargenomen dichtheid af te leiden.

De calibratie kan worden verricht met behulp van een enkel gas, waarvan men de dichtheid bij verschillende drukkingen bij eenzelfde temperatuur met voldoende nauwkeurigheid kent, of met behulp van verschillende gassen, van welke onder bekenden druk en bij bekende temperatuur de dichtheid bekend is, of eindelijk met behulp van een ruitertje.

Door het tegenover elkaar stellen van den bol en de half bolvormige schaal van gelijk buitenoppervlak wordt getracht fouten te elimineeren, die het gevolg mochten kunnen zijn van neerslag van damp in den toestel op het glas. Natuurlijk moet het instrument tegen temperatuurveranderingen beschermd worden door het op geschikte wijze met een mantel te voorzien of in een bad te dompelen. Een vaste vergelijkingsspiegel (niet in de figuur te zien) is wenschelijk om een mogelijke hellingsverandering van den toestel aan te wijzen.

Om een denkbeeld van de gevoeligheid van den beschreven toestel te verkrijgen werden eenige voorloopige metingen verricht.

De afmetingen waren:

diameter van den bol	1.0 cM.
„ „ „ capillairen balansarm	0.1 cM.
lengte „ „ „ „	7.0 „
massa van het geheele opgehangen stelsel	0.67 G.
lengte van den kwartsdraad	1.4 cM.

De toestel werd met droge lucht gevuld, en de schaalaflezingen genomen bij verschillende drukkingen van 0.3 cM. tot nagenoeg 90 cM. Met een kwartsdraad van ongeveer 0,005 cM. diameter en een schaalafstand van 255 cM. kwam 0,1 mM. verandering op de schaal overeen met een verandering van ongeveer 0,0002 $\frac{\text{gram}}{\text{liter}}$ verandering in dichtheid. Deze gevoeligheid bleef dezelfde bij alle dichtheden, die werden nagegaan, d.w.z. eene verandering van 0.1 mM. op de schaal gaf een verandering van ongeveer $\frac{1}{6000}$ in de dichtheid van lucht bij normale omstandigheden aan. De schaalafstand had gemak-

kelijk grooter genomen kunnen worden, en de gevoeligheid had nog belangrijk verhoogd kunnen worden door een grooteren bol, een langeren arm en een langeren en dunneren kwartsdraad te nemen.

Daar verder de schaaluitslag, ten minste in eerste benadering, evenredig is aan de verandering in dichtheid, is de nauwkeurige kennis van de uitslagen van slechts een gering aantal dichtheden noodig om het instrument voldoende te calibreeren. Om de uiterste nauwkeurigheid te bereiken moeten natuurlijk eenige correcties, bijv. voor de invloed van de temperatuur op den kwartsdraad, worden aangebracht.

Het beschreven instrument werd ontworpen om het verloop van een scheiding van atmosferische gassen door gefractioneerde destillatie bij lage temperatuur te volgen, welke Prof. KAMERLINGH ONNES wenschte te verrichten en te doen controleeren door dichtheidsbepalingen; het is echter duidelijk dat het gebruik er van niet tot dit gebied beperkt is. De toestel kan dienen om de dichtheid van gassen en dampen onder verschillende omstandigheden te bepalen, dus ook om hunne compressibiliteit te onderzoeken; maar hij is in 't bijzonder geschikt om kleine veranderingen van dichtheid aan te toonen. Professor KAMERLINGH ONNES heeft reeds aangegeven dat de toestel gebruikt zou kunnen worden om de samenstelling der coëxisteerende damp- en vloeistofphasen te bepalen in gevallen waarin de chemische analyse moeilijkheden medebrengt of onmogelijk is, bijv, bij mengsels van twee inerte gassen uit de atmosfeer.

Over details van constructie en verdere verbeteringen zal in een nadere mededeeling, die tevens de uitkomsten van meer nauwkeurige en meer uiteenloopende beproevingen zal bevatten, worden gehandeld.

Physiologie. — De Heer EINTHOVEN doet verdere mededeelingen over den snaargalvanometer. „*Analyse der snaargalvanometrische krommen. Massa en spanning van den kwartsdraad en weerstand der draadbeweging.*"

INHOUD.

1. *Inleiding.*

Registreert men de bewegingen van den kwartsdraad in den snaargalvanometer met het doel om verschillende onregelmatige schommelingen in electrische spanning of electrischen stroom te leeren kennen, dan zal men in vele gevallen in de direct geschreven kromme een juist of nagenoeg juist beeld der gezochte stroomschommelingen mogen zien. Deze gevallen doen zich voor, wanneer de uitslagen van den kwartsdraad aperiodisch zijn en sneller dan de stroomschommelingen, die moeten worden geregistreerd. Als voorbeeld herinneren wij hier aan de galvanometrische registratie van het menschelijk electrocardiogram, waarvan de verschillende toppen, zooals bij een vroegere gelegenheid werd bewezen, in de juiste verhouding door de geregistreerde kromme worden weergegeven [1]).

Wenscht men zeer snelle stroomschommelingen te registreeren, dan moet men de galvanometeruitslagen eveneens zeer kort van duur maken, hetgeen gemakkelijk geschieden kan door de snaar sterk te spannen. Evenwel moeten daarbij, om oscillaties te vermijden, de bewegingen der snaar op de een of andere wijze worden gedempt. De condensatormethode kan hier goede diensten bewijzen [2]), vooral als men haar op zoodanige wijze in toepassing brengt, dat men de kwartsdraadbeweging ongeveer op de grens der aperiodiciteit brengt.

Wij moeten echter opmerken, dat de galvanometer bij het sneller worden zijner uitslagen aan gevoeligheid verliest. Wanneer de duur van een uitslag, die steeds op de grens der aperiodiciteit wordt gehouden, a-maal verkort wordt, vermindert de gevoeligheid a^2-maal.

Nu komt het voor, dat men zeer snelle stroomwisselingen wenscht te meten, die zoo zwak zijn, dat zij, om waarneembaar en meetbaar te zijn, een gevoeligen stand van den galvanometer vereischen, waarbij dan de condensator-methode niet meer met goed gevolg kan worden toegepast.

Zijn in deze omstandigheden de uitslagen van den galvanometer minder snel dan de stroomschommelingen, die moeten worden onderzocht, dan zal de kromme, die door den kwartsdraad wordt geschreven, deze schommelingen niet juist meer kunnen weergeven. Wij moeten dan, zooals ook bij vele capillair-electrometrische krommen is geschied, uit de eigenschappen van het gebruikte instrument en de gegevens van de direct geregistreerde kromme de waarde der werkelijke stroomschommelingen berekenen. De berekening kan tot de constructie van

---

1) Zie deze „Verslagen" 12, p. 122, 1903.

2) Zie deze „Verslagen" 13, p. 284, 1904.

een nieuwe kromme leiden, die dan in alle deelen de juiste uitdrukking der bedoelde schommelingen is.

De wijze, waarop capillair-electrometrische krommen worden berekend, is bekend [1]). Voldoen de krommen, die met den snaargalvanometer worden geschreven, aan dezelfde eischen, en kan men ook *dezelfde* berekening op haar toepassen?

Deze vraag moet in 't algemeen ontkennend worden beantwoord. Wij zullen in dit opstel de krommen van den snaargalvanometer trachten te analyseeren, en aantoonen, dat zij tot even nauwkeurige constructies aanleiding geven als de capillair-electrometrische krommen, maar dat de wijze van berekenen een andere is.

Als vanzelf komen daarbij eenige eigenschappen van den galvanometer met name de spanning en de massa der snaar en de weerstand der snaarbeweging ter sprake. Het bedrag dezer drie grootheden zullen wij in absolute maat trachten uit te drukken, waardoor een helderder licht zal kunnen vallen op haar beteekenis voor de bruikbaarheid van het instrument in het algemeen en voor de veranderingen, die met voordeel zouden kunnen worden aangebracht, om den galvanometer aan bijzondere doeleinden dienstbaar te maken.

2. *De grondstellingen der gevolgde methode.*

Bij de analyse van de krommen, die door den snaargalvanometer worden geschreven, gaan wij uit van de veronderstelling, dat de luchtweerstand, dien de kwartsdraad ondervindt, evenredig toeneemt met de snelheid, waarmede de draad zich beweegt.

Deze veronderstelling, die op theoretische gronden gerechtvaardigd is, wordt, zooals later blijken zal, door de uitkomst der analyse ook praktisch bewezen.

Nemen wij haar als waar aan, dan moeten wij ook verwachten, dat de beweging der snaar volkomen bepaald wordt door de wetten, die de beweging van een schommelend voorwerp met electromagnetische demping beheerschen. Want door de electromagnetische demping wordt juist op dezelfde wijze als in onze omstandigheden door de luchtdemping een weerstand ontwikkeld, die evenredig toeneemt aan de snelheid van het in beweging verkeerende lichaam. In den snaargalvanometer komen luchtdemping en electromagnetische demping beide voor. Zij kunnen in dezelfde eenheden worden uitgedrukt en het effect harer samenwerking is steeds gelijk aan het effect van één van beide, wanneer in het laatste geval slechts het bedrag

[1]) Zie voor een literatuuropgave: PFLÜGER's Archiv f. d. ges. Physiol. Bd. 99, S. 472, 1903.

gelijk gemaakt wordt aan de som der bedragen van elke demping afzonderlijk. Met andere woorden: als r_a den weerstand door luchtdemping [1]) en r_b den weerstand door electromagnetische demping voorstelt, dan mag voor den weerstand der totale demping

$$r = r_a + r_b \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

in rekening worden gebracht.

De bewegingswetten van een schommelend voorwerp met electromagnetische demping zijn o. a. uitvoerig behandeld in het leerboek van KOHLRAUSCH [2]). Zij komen overeen met de wetten, die de lading of ontlading bepalen van een condensator door een geleider met weerstand en zelfinductie, en die men in verschillende handboeken [3]) over electriciteitsleer vermeld vindt. De in bovengenoemde werken gegeven formules vormen de basis voor onze verdere berekeningen.

Noemt men:
m de schijnbare massa van het snaarbeeld,
r den schijnbaren weerstand, die de snaarbeweging dempt, en
c de gevoeligheid van den galvanometer voor constanten stroom,
dan kunnen zich twee toestanden voordoen. In den eersten toestand is de beweging oscilleerend en

$$r < \sqrt{\frac{4m}{c}} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

in den tweeden toestand is de beweging aperiodisch en

$$r > \sqrt{\frac{4m}{c}} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (3)$$

De eenheden, waarin m, r en c worden uitgedrukt, en de beteekenis die aan de woorden „schijnbare massa van het snaarbeeld" en „schijnbare weerstand" moet worden toegekend, behandelen wij bij de hieronder volgende beschouwingen over

3. *De massa der snaar.*

Het is praktisch niet of nagenoeg niet mogelijk, de massa der snaar door directe weging te leeren kennen. Daarvoor is het gewicht te klein. Ook een berekening van de massa uit de afmetingen en uit het soortelijk gewicht van kwarts en zilver leidt niet tot het doel, daar de meting van den diameter van den fijnen draad en van de

---

[1]) Behalve de luchtdemping en de gewone electromagnetische demping zijn er nog andere, zeer zwakke, dempende invloeden werkzaam, die evenwel hier mogen worden verwaarloosd. Zij komen in hoofdst. 7 nader ter sprake.

[2]) Lehrbuch der praktischen Physik, S. 448. 1901.

[3]) Zie o.a. J. A. FLEMING. The alternate current transformer. London. I, p. 370. 1890.

dikte der nog veel fijnere zilverlaag niet met de vereischte nauwkeurigheid kunnen plaats hebben, en wel te meer niet, omdat de zilverlaag dikwijls ongelijkheden vertoont en onregelmatig van dikte is.

Wij moeten daarom een anderen weg inslaan, en wij bereiken ons doel op de eenvoudigste wijze, wanneer wij van de „schijnbare massa van het snaarbeeld" uitgaan. Het beeld, dat bij sterke vergrooting van het midden van den kwartsdraad ontworpen wordt, beweegt zich, telkens als de snaar uitslaat, langs een rechte lijn over een millimeterschaal. Wij denken ons in de plaats van dit snaarbeeld een stoffelijk punt, waarop een kracht werkt, die gelijk is aan de kracht, waardoor de geheele snaar wordt bewogen. De versnelling, die het fictieve stoffelijke punt van deze kracht ondervindt, bepaalt dan datgene, wat wij de „schijnbare massa van het snaarbeeld" noemen.

De eenheid, waarin deze schijnbare massa moet worden uitgedrukt, hangt uit den aard der zaak af van de eenheden, die wij voor de kracht en voor de versnelling kiezen. Daar de oorzaak der snaarbeweging de electrische stroom is, die door den galvanometer wordt gezonden, kan men de bewegende kracht uitdrukken in eenheden van stroomsterkte. Wij kiezen hiervoor de mikrampère.

De eenheid der versnelling wordt bepaald door de eenheden, die gekozen worden voor den weg en voor den tijd. In overeenstemming met de millimeterschaal, waarlangs het snaarbeeld zich beweegt, wordt de weg in millimeters uitgedrukt, terwijl het doelmatig is, om ook voor de eenheid van tijd den millimeter te nemen. Immers wordt de uitslag van den kwartsdraad geregistreerd op een schrijfvlakte, die met eenparige snelheid loodrecht op de richting der snaarbeweging wordt voortgeschoven, zoodat in de geregistreerde krommen, die ons steeds de gegevens voor de verdere berekening moeten verstrekken, de tijd door een lengtemaat wordt voorgesteld.

De bovengenoemde eenheden van kracht, weg en tijd vormen een stelsel, dat men millimeter-mikrampère- of $[mm - \mu A]$-stelsel mag noemen. In dit stelsel uitgedrukt, is de eenheid van de schijnbare massa m de massa, die van de kracht van 1 mikramp. de versnelling van 1 mM. weg per mM. tijd ondervindt.

De eenheid van den schijnbaren weerstand (of beter van den schijnbaren weerstandscoëfficient) [1]) r is de kracht van 1 mikramp.,

---

[1]) Het woord „*weerstandscoëfficient*" drukt het begrip van r beter uit dan het woord „*weerstand*". Doch het laatste is eenvoudiger en wordt in de electriciteitsleer als geleidingsweerstand ook in den door ons bedoelden zin gebruikt. In dit opstel zal meermalen van „weerstand" in plaats van „weerstandscoëfficient" worden gesproken.

die de beweging der snaar tegenhoudt, wanneer het snaarbeeld zich beweegt met een snelheid van 1 mM. weg per mM. tijd. De eenheid van gevoeligheid c is de gevoeligheid, waarbij de kracht van 1 mikramp. een uitslag van 1 mM. van het snaarbeeld veroorzaakt.

Deze eenheden zijn constant, zoolang de veldsterkte H tusschen de polen van den electromagneet, de lengte l van den kwartsdraad, de vergrooting b van het snaarbeeld en de bewegingssnelheid V van de schrijfvlakte onveranderd blijven.

Is de snaar strak gespannen en wordt zij plotseling door een constanten stroom doorstroomd, dan zal zij gedempte schommelingen volbrengen. Daarbij is de toestand aanwezig, die wij 't eerst nader wenschen te beschouwen en die uitgedrukt wordt door formule (2):

$$r < \sqrt{\frac{4m}{c}} \quad \dots\dots\dots \quad (2)$$

Verder gelden dan de volgende formules (4) en (5):

$$\tau = 2\pi \sqrt{mc}. \quad \dots\dots\dots \quad (4)$$

$$T = \tau \sqrt{1 + \frac{\Lambda^2}{\pi^2}}. \quad \dots\dots\dots \quad (5)$$

Hierin beteekent τ de periode, die zonder demping aanwezig zou zijn, terwijl T de werkelijke periode met demping voorstelt.

$$\Lambda = lgn\, k, \quad \dots\dots\dots \quad (6)$$

terwijl k de dempingsverhouding beteekent, $k = \frac{a_1}{a_2} = \frac{a_2}{a_3} =$ enz., waarbij a_1, a_2, a_3 de uitslagen met demping zijn.

Uit de formules (4), (5) en (6) volgt

$$m = \frac{T^2}{c\,\{39{,}5 + 4\,(lgn\, k)^2\}} \quad \dots\dots\dots \quad (7)$$

Daar de periode T in millimeters uitgedrukt wordt, verandert de waarde van m bij verandering van de snelheid V, waarmede de schrijfvlakte wordt voortbewogen. Bij onze metingen was nagenoeg steeds $V = 500$ mM. per sec. Slechts bij een paar photogrammen had de chassis een andere snelheid, en bij deze zullen wij dus een kleine omrekening moeten toepassen, ten einde alle verkregen waarden van m onderling te kunnen vergelijken.

Om m_α in de millimetermikrampère-eenheden uit te drukken bij een photogram, waarbij de bewegingssnelheid van den chassis is V_α mM. per sec., terwijl m_β voor een bewegingssnelheid van den chassis van V_β bekend is, maakt men gebruik van de betrekking:

$$m_\alpha = m_\beta \times \left(\frac{V_\alpha}{V_\beta}\right)^2. \quad \dots\dots\dots \quad (8)$$

Uit het bovenstaande zien wij, dat de metingen, die worden vereischt, om bij een bekende waarde van V de waarde van m te kunnen berekenen, zich bepalen tot:

de gevoeligheid c,

de uitslagen α_1, α_2 . . . enz. en

de periode T.

De meting van de gevoeligheid c levert geen moeilijkheid op. Men kent de stroomsterkte uit de electromotorische kracht van de stroombron en de gebruikte weerstanden. Voor de stroombron deden accumulatoren dienst, welker electromotorische kracht zeer constant bleef en op 2 Volt mocht worden gesteld, terwijl de weerstanden òf uit manganinrheostaten òf wel uit een vooraf nagemeten graphietrheostaat van SIEMENS u. HALSKE werden genomen.

De uitslag van den kwartsdraad wordt op het photogram gemeten, waarop zich het netwerk van kwadraat-millimeters bevindt. Met de loupe schat men gemakkelijk 0,1 mM., waardoor dus een uitslag van 30 mM., die veelvuldig werd toegepast, met een nauwkeurigheid van 0,3 °/₀ bekend wordt.

Is de blijvende uitslag $= u$ mM., de stroomsterkte $= i$ mikrampère, dan is de gevoeligheid $c = \frac{u}{i}$ millimeter per mikrampère.

De bedragen der schommelingen α_1, α_2 . . . enz. worden evenals de blijvende uitslag direct op het netwerk van kwadraat-millimeters afgelezen. Daar echter deze bedragen kleiner zijn dan u en de absolute fout in elke meting onveranderd $= 0,1$ mM. blijft, is de nauwkeurigheid, waarmede de waarde van $k = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{\alpha_2}{\alpha_3}$ . . . enz. bekend wordt, niet groot. Bovendien wordt dikwijls een duidelijk verschil tusschen α_1 en α_2 gevonden, zoodat wij genoodzaakt zijn een gemiddelde te berekenen, bijv. door $k = \sqrt{\frac{\alpha_1}{\alpha_3}}$ te stellen. Gelukkig heeft echter het bedrag van k, *zooals het bij onze metingen voorkomt,* slechts een geringen invloed op de einduitkomst en kunnen betrekkelijk groote verschillen in k nauwelijks een wijziging in de berekende waarde van m brengen.

Van de grootste beteekenis is de meting der periode T, die in formule (7) in het kwadraat voorkomt. Het geheele bedrag van T is steeds zeer klein, in sommige gevallen zelfs minder dan 1 mM., zoodat het wenschelijk is, hier de meting tot op zeer kleine onderdeelen van een millimeter nauwkeurig uit te voeren.

Eerst heb ik daartoe een voortreffelijk astronomisch instrument

gebruikt, dat bestemd is voor het onderzoek van hemelphotogrammen, en dat door den Directeur der Leidsche Sterrenwacht welwillend te mijner beschikking werd gesteld [1]). Later maakte ik uitsluitend gebruik van een gewoon mikroskoopstatief, model I^a van de firma CARL ZEISS. Het statief is voorzien van de groote beweegbare kruistafel dierzelfde firma. Op deze tafel is een plankje bevestigd, dat de kruisbewegingen medemaakt, waarbij het steeds gedragen wordt door een gladde steunvlakte, waarover het gemakkelijk heenschuift. Op het plankje, dat in zijn midden een ruime opening heeft, wordt de photographische plaat gelegd, die moet worden uitgemeten.

Als objectief wordt a_1 met een brandpuntsafstand van 40 mM. gebruikt, terwijl als oculair het eveneens door ZEISS geleverde RAMSDEN's oculair met micrometerschroef en trommelaflezing dienst doet. Het oculair wordt zoodanig gesteld, dat de bewegingsrichting van den meetdraad met de richting der abscissen van het photogram samenvalt. Nadat men het mikroskoop scherp op het photogram heeft ingesteld en tevens er voor heeft zorg gedragen, dat het uit te meten beeld en het beeld van den kruisdraad in hetzelfde optische vlak liggen, schroeft men de mikroskoopbuizen met een opzettelijk daartoe vervaardigden metalen beugel stevig aan het statief vast. De buizen moeten geheel onbeweeglijk aan het statief verbonden zijn. Ook het oculair is aan de mikroskoopbuis vastgeschroefd, zoodat men het met de hand betasten kan, zonder dat daarbij de geringste verplaatsing van den kruisdaad ten opzichte van het uit te meten beeld wordt waargenomen. Voor eenigszins nauwkeurige metingen zijn deze maatregelen onmisbaar.

Bij ingeschoven mikroskoopbuizen correspondeert 1 schaaldeel van de trommel met iets minder dan $5\,\mu$ op het photogram, en daar 0,1 schaaldeel gemakkelijk geschat kan worden, is de aflezingsfout kleiner dan $0.5\,\mu$. Men zou zich echter vergissen, wanneer men meende, dat nu ook het resultaat der geheele meting met dezelfde nauwkeurigheid bekend kon worden. Immers blijven er nog fouten over van anderen oorsprong.

Zoo gaan wij bijv. bij onze metingen uit van de schaduwlijnen, die op het photogram het net van kwadraat-millimeters vormen, een basis, die op zichzelf reeds niet vrij van fouten is. De ordinaten van het net worden geregistreerd door een snel draaiende schijf met spaken, waardoor 500 schaduwen per seconde op de photographische plaat worden geworpen. De variaties in de omwentelingssnelheid der schijf veroorzaken slechts geringe fouten. Terwijl wij ons voornemen,

---

[1]) Gaarne breng ik Professor VAN DE SANDE BAKHUYZEN hier mijn besten dank voor zijn vriendelijke hulp.

dezen tijdmarkeerder later uitvoeriger te beschrijven, kunnen wij er thans reeds van mededeelen, dat de omwentelingssnelheid zeer constant is en naar alle waarschijnlijkheid steeds tot op 0,1 °/₀ nauwkeurig met het vooraf bepaalde bedrag overeenkomt. Maar de waarborg wordt gemist, dat de onderlinge afstanden der spaken, hoewel met zorg op de draaibank geteekend, aan even strenge eischen beantwoorden.

De grootste fouten zullen wel door de instelling van den kruisdraad worden gemaakt. Wel is waar kan men op een fijnen, scherpen top, die het omkeerpunt eener snaarbeweging voorstelt, verrassend nauwkeurig instellen, zoodat men daarbij geen grooter fout dan van 1 μ behoeft te maken, doch men is dikwijls in de noodzakelijkheid om het juiste midden van een breederen top aan te geven, waarbij uit den aard der zaak de fout grooter wordt. Bij vele onzer metingen der periode T moet de fout op 1 tot 2 °/₀ worden geschat.

Thans mogen de resultaten van eenige metingen volgen.

Bij een bewegingssnelheid der gevoelige plaat van $V = 100$ mM. per sec., werden van snaar n°. 10 eenige photogrammen gemaakt.

Hierbij was de gevoeligheid $c = 10.92$ mM. per mikrampère,
de periode $T = 0.43$ mM.,
de dempingsverhouding $k = 3.3$.

Naar formule (7) wordt uit bovenstaande gegevens de massa berekend op $m = 3.76 \times 10^{-4}$ $[mm - \mu A]$.

Ter vergelijking met volgende uitkomsten wordt dit bedrag naar formule (8) omgerekend voor een bewegingssnelheid der gevoelige plaat van 500 mM. per seconde. Men vindt dan $m = 9.4 \times 10^{-3}$ $[mm - \mu A]$.

Een andere serie metingen bij dezelfde snaar gaf — althans tot in het tweede cijfer — precies dezelfde uitkomst. De bewegingssnelheid der gevoelige plaat was hier 500 mM. per sec.

Verder was $c = 3.5$ mM. per mikramp.,
$T = 1.16$ mM.,
en $k = 1.83$,

waaruit weder berekend wordt, dat $m = 9.4 \times 10^{-3}$ $[mm - \mu A]$.

De overeenstemming in de beide einduitkomsten is vooral opvallend bij het groote verschil in de gevoeligheid c en de periode T.

Snaar n° 13 is dunner dan n° 10, terwijl zij bovendien een geringeren geleidingsweerstand bezit. De metingen, bij het plotseling doorvoeren van een constanten stroom, leeren, dat bij $V = 500$, en $c = 5{,}69$, de waarde van $T = 1{,}32$ en die van $k = 3{,}1$ is. Hieruit laat zich volgens formule (7) berekenen, dat de massa $m = 6{,}9 \times 10^{-3}$ $[mm - \mu A]$.

Ten slotte vermelden wij nog twee reeksen van metingen, die betrekking hebben op een nog dunnere snaar, n° 14.

In het eerste photogram vinden wij bij $V = 500$, en $c = 5{,}75$, de waarde van $T = 1$, en die van $k = 3{,}8$, waaruit m berekend wordt op $3{,}7 \times 10^{-3}$ $[mm - \mu A]$.

In het tweede photogram is V onveranderd, doch $c = 3{,}15$, $T = 0{,}705$ en $k = 3{,}16$.

Hieruit berekent men, dat $m = 3{,}5 \times 10^{-3}$ $[mm - \mu A]$. Wij mogen dus voor de massa van snaar n° 14 het gemiddelde bedrag stellen en wel $m = 3{,}6 \times 10^{-3}$ $[mm - \mu A]$.

4. *De weerstand der snaarbeweging.*

De weerstand der snaarbeweging kan op verschillende wijzen worden bepaald. Wij beginnen met de beschrijving der methode, die geacht kan worden de nauwkeurigste resultaten op te leveren.

Men spanne den kwartsdraad slechts matig en voere er plotseling een stroom van constante sterkte doorheen. De uitslag van den draad worde op een snel voortbewogen gevoelige plaat geregistreerd, waardoor een kromme wordt verkregen, die schematisch kan worden afgebeeld in de onderstaande fig. 1.

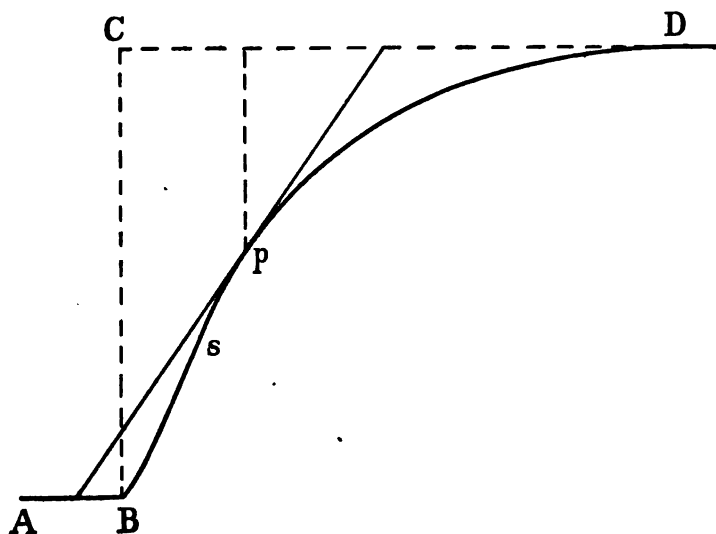


Fig. 1.

Van A tot B verkeert de kwartsdraad in den 0-stand. Bij B wordt de constante stroom doorgevoerd, waardoor het snaarbeeld zich opwaarts beweegt, om ongeveer bij D zijn tweeden evenwichtsstand te bereiken.

De grondformule, waardoor deze kromme wordt voorgesteld, en die men in de vroeger reeds genoemde leerboeken [1]) vermeld vindt, luidt

$$\frac{d^2q}{dt^2}+\frac{r}{m}\frac{dq}{dt}+\frac{1}{mc}q=0 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (9)$$

Hierin hebben m, r en c dezelfde beteekenis als vroeger en wel is m de schijnbare massa van het snaarbeeld, r de schijnbare weerstand, die de snaarbeweging dempt, en c de gevoeligheid van den galvanometer voor constanten stroom. t beteekent de tijd en q de afstand van het snaarbeeld tot zijn tweeden evenwichtsstand of anders uitgedrukt: de afstand van een willekeurig punt p der kromme tot de lijn CD.

Alle eenheden worden weder uitgedrukt in het millimeter-mikrampère- of $[mm - \mu A]$-stelsel.

Noemt men ϱ den kromtestraal in een willekeurig punt der kromme, dan is

$$\varrho = \pm \frac{\left\{1+\left(\frac{dq}{dt}\right)^2\right\}^{\frac{3}{2}}}{\frac{d^2q}{dt^2}} \quad , \; . \; . \; . \; . \; . \quad (10)$$

en stellen wij verder den tangens van den hellingshoek $\frac{dq}{dt}=v$, dan kunnen wij schrijven:

$$q = crv + cm\frac{(1+v^2)^{\frac{3}{2}}}{\varrho} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (11)$$

Hierin is ϱ positief wanneer v toeneemt, negatief wanneer v afneemt bij de toename van t.

Voor het geval dat $\varrho=\infty$ mag worden gesteld, wordt formule (11) vereenvoudigd tot:

$$q = crv \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (12)$$

Dit geval moet zich ergens voordoen in een punt s der kromme. Van B af tot s is in ieder punt der kromme de holle zijde bovenwaarts gericht; van s tot D is de holle zijde benedenwaarts gericht, terwijl s zelf de plaats van overgang voorstelt. Voor het punt s is $\varrho=\infty$, zoodat voor dit punt dus formule (12) geldt. Wij schrijven haar in den vorm

$$r=\frac{q}{cv} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (13)$$

---

[1]) Zie KOHLRAUSCH t. a. p. p. 450 en FLEMING t. a. p. p. 368.

Om met behulp van bovenstaande formule het bedrag van den weerstand r te kunnen bepalen, moet de gevoeligheid c van den galvanometer bekend zijn, terwijl twee waarden met betrekking tot het punt s in de kromme moeten worden gemeten, n.l. de afstand q tot den tweeden evenwichtsstand en de tangens v van den hellingshoek.

De metingen geschieden met hetzelfde mikroskoopstatief I^a, dat reeds in het vorige hoofdstuk is vermeld, en op welks tafel de photographische plaat door middel van schroefbewegingen in twee loodrecht op elkaar staande richtingen kan worden verschoven.

Als objectief wordt weder a_1 of een sterker brekende lens gebruikt, terwijl als oculair een inrichting dienst doet, die hier nader moet worden beschreven.

Aan den buitenkant van een HUYGENS' oculair n°. 2 is een wijzer bevestigd. Wordt het oculair om de optische as gedraaid, dan schuift deze wijzer langs een cirkelvormige, in graden verdeelde wijzerplaat, die aan de mikroskoopbuis is vastgeschroefd. Zoodoende kan worden afgelezen, hoeveel men het oculair in de mikroskoopbuis omdraait. Verder bevindt zich in het brandvlak van de ooglens van het oculair een fijne kruisdraad, die aldaar zoodanig is aangebracht, dat het kruispunt in het middelpunt ligt van het gezichtsveld. Hierdoor zal bij de draaiing van het oculair in de mikroskoopbuis, terwijl de kruisdraad meedraait, het kruispunt onbeweeglijk blijven staan. De geheele inrichting, wier voornaamste onderdeelen zijn ontleend aan den analysator van het polarisatiemikroskoop van ZEISS, werkt zeer nauwkeurig en stelt ons in staat, in korten tijd een aantal metingen te volbrengen. Men gaat daarbij aldus te werk:

Een photographisch negatief of beter nog een diapositief wordt zoodanig onder het mikroskoop geplaatst, dat een der bewegingsrichtingen van de kruistafel met de richting der abscissen van het photogram samenvalt. Verder wordt de geheele mikroskoopbuis weder op zoodanige hoogte onbeweeglijk vastgeschroefd, dat het reëele beeld van de uit te meten figuur in hetzelfde vlak komt te liggen als de oculairdraden. Op deze wijze kan men gemakkelijk en vlug met behulp der kruistafelschroeven het beeld van ieder willekeurig punt van het photogram met het kruispunt van het oculair doen samenvallen.

Men begint met een abscis in het kruispunt te plaatsen en draait dan het oculair zóó, dat een der beide gekruiste draden, bijv. draad A met deze abscis samenvalt. Daarna wordt een willekeurig punt P der kromme in het kruispunt geplaatst. Het oculair wordt nu opnieuw gedraaid, en wel zóó, dat draad A in het punt P een raaklijn aan de kromme vormt. De hoek, dien het oculair gedraaid

moet worden, om van den eersten in den tweeden stand te komen, is de hellingshoek der kromme in het punt *P*. Hij wordt op de wijzerplaat in geheele graden afgelezen, terwijl de tienden moeten worden geschat. Zoo kan in ieder willekeurig punt, nadat het in het kruispunt der oculairdraden is gebracht, een raaklijn aan de kromme worden getrokken en de hellingshoek der kromme in dit punt worden gemeten. De methode, die ook aanbeveling verdient voor de uitmeting van andere, met name capillair-electrometrische krommen, laat aan gemakkelijkheid en snelheid weinig te wenschen over, terwijl over haar nauwkeurigheid o.a. geoordeeld kan worden uit de onderstaande resultaten.

In de netvormig verdeelde schalen, die tegelijk met de photographische opname der kwartsdraadbeweging op onze platen worden gephotographeerd. staan de ordinaten niet volkomen loodrecht op de abscissen, hetgeen daaraan moet worden toegeschreven, dat het spleetbeeld, dat door de cylinderlens op de photographische plaat wordt gevormd niet volkomen loodrecht staat op de bewegingsrichting van den chassis. Mijn oorspronkelijk plan, om de hierdoor veroorzaakte fout met behulp van een berekening te corrigeeren, heb ik laten varen, daar de afwijking slechts 0.°3 bedraagt.

Bovendien kan men bij de meting van hellingshoeken, die kleiner zijn dan 45° een abscis, — bij de grootere een ordinaat tot basis nemen, waardoor de afwijking van nog geringer beteekenis wordt.

Maar uit de meting dier afwijking met het draaibare oculair kan blijken, dat de hoekmetingen slechts met fouten van hoogstens 0°,1 behoeven te geschieden. De onderstaande tabel kan dit bewijzen.

TABEL I.

Nummer der plaat.	Richting der abscissen.	Richting der ordinaten.	Verschil in richting van abscissen en ordinaten.	Afwijking van het gemiddelde bedrag van 89°.7.
A 22	110°.8	21°.05	89°.75	+ 0°.05
A 37	200°.6	111°.0	89°.6	— 0°.1
A 123	123°.0	33°.3	89°.7	0
A 124	122°.8	33°.0	89°.8	+ 0°.1
A 132	122°.9	33°.2	89°.7	0

Zij behoeft geen nadere toelichting. In de voorlaatste kolom vinden wij de resultaten vermeld van de meting der hoeken, waaronder

op verschillende photographische platen de abscissen door de ordinaten worden gesneden. Nemen wij als gemiddelde waarde een hoek aan van 89,°7, dan zien wij, dat de grootste afwijking hiervan slechts 0,°1 bedraagt.

Evenwel moet worden opgemerkt, dat de richting der raaklijn in een punt van een kromme niet zoo nauwkeurig bepaald kan worden als de richting van een abscis of een ordinaat. Hoe sterker de kromming eener lijn is en hoe sneller de krommingsveranderingen plaats grijpen, des te onzekerder wordt de bepaling van de richting der raaklijn in een willekeurig punt.

Het punt s, waarin de te onderzoeken lijn zonder kromming is, kan onder het mikroskoop gemakkelijk worden gevonden.

Men brengt achtereenvolgens een aantal punten der kromme, waarin deze door de abscissen of de ordinaten gesneden wordt, in het kruispunt der oculairdraden en meet naar de boven beschreven methode in al die punten de hellingshoeken. Men merkt op, dat bij het grooter worden der abscissen de hellingshoeken eerst toenemen en daarna afnemen. Op de plaats van overgang moet zich het gezochte punt bevinden, waarin de kromming der lijn $= 0$, of $\varrho = \infty$ is.

Op deze wijze is in het gezochte punt reeds van zelf de hellingshoek bekend, terwijl de afstand van het punt tot den tweeden evenwichtsstand van den kwartsdraad onmiddellijk op de netvormig verdeelde schaal kan worden afgelezen. Hierbij worden geheele millimeters direct aangeduid, terwijl de tienden moeten worden geschat.

Een door den kwartsdraad geschreven kromme lijn heeft in vele gevallen een vrij groote breedte. In deze omstandigheden kan men haar als een dubbele kromme beschouwen en de meting der hellingshoeken zoowel aan de bovenzijde als aan de onderzijde van het kwartsdraadbeeld uitvoeren, waardoor een contrôle wordt uitgeoefend, die de nauwkeurigheid van het eindresultaat verhoogt.

Voordat wij kunnen overgaan tot het noemen van de bedragen, die door onmiddellijke meting zijn gevonden, moeten wij nog stilstaan bij de bewegingssnelheid van den chassis. De meeste photogrammen zijn genomen bij een bewegingssnelheid van den chassis $V = 500$ mM. per seconde. Om de waarden van v, die wel in het millimeter-mikrampère-stelsel zijn uitgedrukt, maar toch bij verschillende waarden van V zijn gemeten, onderling vergelijkbaar te maken, worden zij allen berekend voor $V = 500$. Hierbij wordt gebruik gemaakt van de formule:

$$r_\beta = r_\alpha \frac{V_\beta}{V_\alpha} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (14)$$

waarin r_α de schijnbare weerstand van den kwartsdraad beteekent bij een bewegingssnelheid van den chassis van V_α mM. per sec., terwijl r_β met een bewegingssnelheid van V_β correspondeert.

Verder moet nog rekening worden gehouden met de omstandigheid, dat het netwerk op het photogram niet altijd uit nauwkeurige kwadraten bestaat. Zooals in het vorige hoofdstuk reeds werd medegedeeld, is de omwentelingssnelheid van onze schijf met spaken, waardoor de ordinaten worden geregistreerd, zeer constant. De fout in het absolute bedrag behoeft op niet hooger dan 0.1 $^0/_0$ te worden aangeslagen. Maar de bewegingssnelheid van den chassis kan niet zoo nauwkeurig geregeld worden. Wel mag de snelheid van een eenmaal in beweging zijnden chassis als volkomen constant worden beschouwd, maar tusschen photogrammen, die op verschillende tijden genomen zijn, kan de snelheid tamelijk veel verschillen. Vandaar dat de afstanden tusschen de ordinaten op de eene plaat iets grooter zijn dan op de andere.

De afstand tusschen de abscissen is op alle platen volkomen gelijk. Dit is ook niet anders te verwachten, daar de abscissen geregistreerd worden door het schaduwbeeld van een glazen schaal, die op eenige millimeters afstand van den beweegbaren chassis vast opgesteld is. De glazen schaal, die zeer fijne verdeelstrepen bevat, is door de firma Zeiss opzettelijk voor ons doel vervaardigd.

De onderlinge afstanden der abscissen en ook de onderlinge afstanden der ordinaten worden onder het mikroskoop gemeten met behulp van de millimeterverdeelingen met nonius, die zich op de boven reeds beschreven kruistafel bevinden. Voor 30 schaaldeelen langs een ordinaat wordt steeds 30,1 mM. gevonden, zoodat 1 schaaldeel langs een ordinaat steeds = 1,0033 mM. mag worden gesteld.

De schaaldeelen langs een abscis in de middelste helft of het middelste derde deel van eenzelfde plaat zijn ook onderling gelijk, zooals bijv. uit de volgende metingen van Photogram *A* 34 blijken kan, zie tabel II. (p. 839).

Men denke hierbij, dat de monius ons niet in staat stelde, nauwkeuriger af te lezen dan tot op 0,1 of 0,05 mM., zoodat wij bij deze betrekkelijk ruwe metingen de onderlinge afstanden der ordinaten als volkomen gelijk moeten aanmerken. Nauwkeuriger metingen zijn reeds in het vorige hoofdstuk vermeld, en behoeven hier niet nogmaals ter sprake te komen.

Uit de tabel volgt, dat in het onderzochte photogram 1 schaaldeel langs een abscis = 0,9675 mM. Daar boven ook reeds de lengte van een schaaldeel langs een ordinaat in millimeters is vermeld, kunnen wij een schaaldeel langs een abscis direct in schaaldeelen langs een

TABEL II.

Nummer van den ordinaat.	Aflezing op de millimeter-verdeeling.	Lengte van 10 schaaldeelen langs een abscis in millimeters.
0	61.2	—
10	51.5	9.7
20	41.9	9.6
30	32.2	9.7
40	22.5	9.7
50	12.8	9.7
60	3.15	9.65

ordinaat uitdrukken. Noemen wij dit bedrag d, dan is in photogram A 34 de gezochte waarde $d = 0{,}964$. In andere photogrammen vonden wij waarden voor d, die afwisselden tusschen 1,033 en 0,901.

Indien d eenigszins belangrijk van de eenheid afwijkt, moet het bedrag van den tangens van den hellingshoek worden gecorrigeerd. Is de tangens van den gemeten hellingshoek $= v$, dan zal, om de waarde van r te leeren kennen in de plaats van v het produkt vd in rekening moeten worden gebracht.

Formule (13) moet dan worden vervangen door

$$r = \frac{q}{cvd} \quad \text{. . . . . (15)}$$

Thans mogen eenige metingsresultaten volgen, die ter wille van een gemakkelijk overzicht in onderstaande tabel III zijn vereenigd.

TABEL III.

Nummer v. d. kwarts-draad.	Nummer v. h. photo-gram.	q in milli-meters.	c in millime-ters per mikrampère.	v	d	V in milli-meters per sec.	r_a in $[mm - \mu\Delta]$ berekend voor $V = 500$.
10	50	23.5	1093	6.02	1.032	100	0.0193
13	Δ 37	21.8	798	1.637	0.975	500	0.0174
14	Δ 123	23.6	1133	1.322	0 984	500	0.0160
14	Δ 124	21.6	563	3.006	0.901	500	0.0155

Tijdens het registreeren der krommen, waarop de getallen van bovenstaande tabel betrekking hebben, was steeds een groote weerstand, -- van meer dan 1 Megohm, — in den galvanometerketen geschakeld, zoodat de electromagnetische demping mocht worden verwaarloosd en de weerstand r_a der snaarbeweging alleen door luchtdemping werd veroorzaakt. Wij zien, dat het bedrag r_a, dat bij alle krommen berekend is voor $V = 500$, in de volgorde der nummers 10, 13 en 14 van de kwartsdraden afneemt. In dezelfde volgorde neemt ook de dikte der verzilverde snaren af. De diameter bedraagt voor snaar 10 zonder zilver 2.4 μ, met zilver 3.0 μ

„	„	13	„	„	1.6 μ,	„	„	2.5 μ
„	„	14	„	„	1.7 μ,	„	„	1.9 μ

Wij laten in het midden, welke functie de luchtdemping is van den diameter der snaar, doch willen hier in 't bijzonder wijzen op den invloed, dien de demping kan ondervinden van het meer of minder glad zijn der zilverlaag, waarmede de kwartsdraden zijn bedekt. Vooral snaar 14 heeft een zoo goed als volkomen gladde zilverbekleeding, terwijl de huid van snaar 10 duidelijk zichtbare ongelijkheden vertoont.

Wij wenschen thans na te gaan, of het bedrag van r_a voor een bepaalde snaar als constant mag worden beschouwd, hoe ook de spanning van den kwartsdraad en daarmede de snelheid zijner uitslagen mocht worden gewijzigd.

Daartoe is het noodig r_a nogmaals te meten en wel bij strak gespannen snaar en ocsilleerenden uitslag, doch de methoden, die ons hierbij ten dienste staan, leveren op verre na niet zoo nauwkeurige resultatén op als boven konden worden vermeld. Wij brengen hier twee wijzen van meten nader ter sprake.

In de eerste plaats kan gebruik gemaakt worden van dezelfde methode, die boven reeds dienst heeft gedaan, maar die thans onder ongunstige omstandigheden wordt toegepast. Daar de snaar snelle bewegingen maakt, wordt de tangens v van den hellingshoek groot, waardoor zijn bedrag niet met de gewenschte nauwkeurigheid kan worden vastgesteld. Verder neemt ook de onzekerheid in de waarde van q zeer toe.

Van de krommen, met behulp waarvan in het vorige hoofdstuk de massa der snaar berekend is, vertoont plaat A 61 van snaar 13 de grootste waarde van T, nl. $T = 1{,}32$ mM. Ik heb daarom deze kromme uitgezocht, om een poging te wagen, hierbij volgens formule (15), $r = \frac{q}{cvd}$, het bedrag van r te leeren kennen.

Er was een weerstand van meer dan 1 Megohm in de galv meterketen geschakeld, zoodat de electromagnetische demping mocht worden verwaarloosd, en dus $r = r_a$ mocht worden gesteld. Er werd gevonden:

$q = 9$ mM.
$c = 5{,}69$ mM. per mikrampère.
$v = 88{,}1$
$d = 0.979$.

Daar de kwartsdraad bij een snelle beweging een fijne lijn schrijft op de gevoelige plaat, kunnen de hellingshoeken der kromme met groote nauwkeurigheid worden gemeten. Evenwel is een fout van 0°.1 in het bedrag van den gemeten hellingshoek mogelijk. En indien de werkelijke hoek 0.1° grooter is dan het gevonden bedrag, moet voor de waarde van den tangens 104.2 inplaats van 88.1 genomen worden. Door een metingsfout van 0.°1 zou hier dus een fout van ruim 18°/₀ in het eindresultaat worden veroorzaakt. Stelt men de onzekerheid in de waarde van q op 1.5 mM., dan moet ook reeds de alleen daardoor veroorzaakte waarschijnlijke fout op 17°/₀ worden berekend.

De door ons gebruikte meetinrichting stelt ons niet in staat, het resultaat nauwkeuriger te maken.

Bij de tweede methode, om bij strak gespannen, oscilleerende snaar het bedrag van den weerstand r der snaarbeweging te leeren kennen, maken wij gebruik van de onderstaande formule [1]).

$$lgn\, k = \frac{rT}{4m} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (16)$$

waarin de letters dezelfde beteekenis hebben als vroeger, te weten:
k = de dempingsverhouding,
r = de gezochte weerstand der snaarbeweging,
T = de periode der oscilleerende uitslagen,
m = de massa der snaar.

Wij schrijven formule (16) in den vorm

$$r = \frac{4m\, lgn\, k}{T} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (17)$$

en vullen voor m de waarde in, die wij volgens formule (7) in het vorige hoofdstuk hebben leeren kennen als

$$m = \frac{T^2}{c\{39.5 + 4\,(lgn\, k)^2\}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

Dan vinden wij:

---

[1]) Zie bijv. KOHLRAUSCH t. a. p. p. 448.

$$r = \frac{4\,T\,lgn\,k}{c\,\{39,5+4\,(lgn\,k)^2\}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

Om vergelijkbare waarden te verkrijgen, berekenen wij r steeds voor een bewegingssnelheid V van den chassis van 500 mM. per seconde waarbij wij nogmaals van formule (14) $r_\beta = r_\alpha \dfrac{V_\beta}{V_\alpha}$ gebruik maken.

Naar de beide laatstgenoemde formules wordt nu voor vier der 5 krommen, die in het vorige hoofdstuk gediend hebben, om m te leeren kennen, de waarde van r berekend. Tijdens het schrijven van deze vier krommen was telkens een groote weerstand van meer dan 1 Megohm in de galvanometerketen geschakeld, zoodat de weerstand tegen de snaarbeweging weder alleen door de wrijving der lucht werd veroorzaakt. Wij kunnen dus r nader omschrijven als r_a. De resultaten der berekening vindt men in de onderstaande tabel IV vereenigd.

TABEL IV.

Nummer v. d. kwarts-draad.	Nummer v. h. photo-gram.	lgn k.	T in milli-meters.	c in millime-ters per mikramp.	V in millime-ters per sec.	r_a in $[mm - \mu A]$, berekend voor $V = 500$.
10	46	(1.19)	0.43	10.92	100	(0.0207)
„	$\varDelta$ 18	(0.604)	1.16	3.5	500	(0.0196)
13	$\varDelta$ 61	(1.13)	1.32	5.69	500	(0.02355)
14	$\varDelta$ 129	(1.335)	1.—	5.75	500	(0.0199)

Ook deze uitkomsten missen de nauwkeurigheid, die kan worden verkregen, wanneer de snaarbeweging langzaam is. De moeilijkheid is gelegen in het bedrag van k, dat, zooals vroeger reeds werd opgemerkt, een groote onzekerheid oplevert.

In de volgende tabel V vindt men de gemiddelde bedragen van

TABEL V.

Nummer v. d. kwartsdraad.	r_a bij zwakke spanning v. d. kwartsdraad.	r_a bij sterke spanning v. d. kwartsdraad.	Verhouding van r_a bij sterke spanning tot r_a bij zwakke spanning.
10	0.0193	(0.0201)	1.04
13	0.0174	(0.0210)	1.21
14	0.0157	(0.0199)	1.27

de waarden van r_a, zooals zij bij de berekening naar de bovengenoemde drie methoden zijn gevonden, overzichtelijk weergegeven.

Wij zien, dat het bedrag van r_a bij een sterke kwartsdraadspanning een weinig grooter is. Hieruit moet worden afgeleid, dat de weerstand, die door de wrijving der lucht wordt veroorzaakt, niet volkomen evenredig toeneemt met de snelheid der snaarbeweging, maar dat bij zeer snelle snaarbewegingen de toeneming van den luchtweerstand iets grooter is.

Evenwel heeft deze uitkomst op onze verdere berekeningen praktisch geen invloed. De toeneming in het bedrag van r_a mag zeer klein worden genoemd. De grootste vermeerdering geschiedde in de verhouding van 1 : 1,27, terwijl kwartsdraadspanningen werden toegepast, die van 1 tot 324 uiteenliepen. Dat bij geringer snaarspanningen dan de boven toegepaste de evenredigheid tusschen de snelheid der snaarbeweging en den weerstand door de wrijving der lucht behouden blijft, is reeds bij een vroegere gelegenheid [1]) voldoende gebleken. Een ijkingskromme bij een gevoeligheid van 1 mM. uitslag voor 10^{-10} Ampere werd op een photographische plaat geregistreerd, die met een snelheid van 10 mM. per sec. werd voortbewogen. Nadat de gevoeligheid 10 maal was verminderd en de bewegingssnelheid der photographische plaat 10 maal was vergroot, werd opnieuw een ijkingskromme geschreven. Deze laatste vertoont denzelfden vorm als de eerste, men kan beide ijkingskrommen zóó op elkaar leggen, dat zij elkaar nagenoeg over haar geheele lengte bedekken.

Wij mogen dus zeggen, dat de spanningen kunnen varieeren van 1 tot bijna 3000, terwijl het bedrag van r_a slechts een onbeteekenende verandering ondergaat.

Wij wenden ons thans tot het bedrag van de electromagnetische demping, uitgedrukt door r_b. De waarde van r_b is niet anders dan de ponderomotorische kracht, die de snaar door haar beweging in het magnetische veld ondervindt bij de eenheid van snelheid van het snaarbeeld.

Wordt deze ponderomotorische kracht in het $[mm - \mu A]$-stelsel weergegeven, dan wordt zij uitgedrukt door een zeker aantal mikrampères bij de gegeven draadlengte en de gegeven veldsterkte.

De berekening kan op de volgende wijze worden uitgevoerd.

De electromotorische kracht E, die in een draad wordt verwekt, welke loodrecht op de krachtlijnen van een homogeen magnetisch

---

1) Zie deze „Verslagen" 12, p. 122. 1903.

veld staat en met een snelheid van v_1 centimeters per seconde verplaatst wordt in een richting, die tegelijk loodrecht op haar lengterichting en loodrecht op de krachtlijnen staat, is

$$E = v_1 lH \times 10^{-8} \ Volt,$$

waarin l de lengte van den draad in centimeters en H de veldsterkte in [C. G. S.] beteekent.

Wanneer het midden der snaar zich met een snelheid v_1 beweegt, mag men voor de gemiddelde snelheid van alle onderdeelen der snaar $\frac{2}{\pi} v_1 = 0{,}637\, v_1$ stellen, zoodat voor de electromotorische kracht e, die door een uitslag van den kwartsdraad wordt verwekt, geschreven mag worden

$$e = 0{,}637\, v_1 lH \times 10^{-8} \ Volt \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \quad (19)$$

Verder hebben wij

$$v_1 = v \times \frac{V}{10b}, \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \quad (20)$$

waarin evenals boven v_1 de snelheid beteekent van het midden der snaar, uitgedrukt in centimeters per seconde, v de snelheid van het snaarbeeld, uitgedrukt in millimeters weg per millimeter tijd, V de snelheid van den chassis in millimeters per seconde en b de toegepaste vergrooting.

Vullen wij in formule (19) de waarde v in, zooals die in formule (20) is gegeven, dan hebben wij

$$e = \frac{0{,}637\, v\, VlH \times 10^{-9}}{b} \ Volt.$$

Noem den weerstand in de galvanometerketen w Ohm, dan is de stroomsterkte I, die door de beweging van den kwartsdraad in de keten wordt veroorzaakt, en die wij in mikrampères uitdrukken,

$$I = \frac{e \times 10^6}{w} = \frac{0{,}637\, v\, VlH \times 10^{-3}}{wb} \ mikrampères \quad . \ . \ . \quad (21)$$

De ponderomotorische kracht, die de snaar ondervindt, wordt door I [mm — μA] uitgedrukt.

Stellen wij dus in formule (21) $v = 1$, dan wordt $I = r_b$, zoodat wij hebben

$$r_b = \frac{0{,}637\, VlH \times 10^{-3}}{wb} \ [mm - \mu A] \quad . \ . \ . \ . \quad (22)$$

Uit bovenstaande formule (22) blijkt, dat, om r_b te kunnen berekenen, V, l, w, b en H bekend moeten zijn. Van deze grootheden kunnen de vier eerstgenoemde met genoegzame nauwkeurigheid worden gemeten, terwijl daarentegen het bedrag van de veldsterkte

H eenige moeilijkheid oplevert. Tegenover het midden der snaar bevindt zich een opening in de poolschoenen van den electromagneet, waardoor op deze plaats de veldsterkte, hoewel niet $= 0$, toch veel kleiner wordt dan overal elders in de spleetvormige ruimte, waarin zich de kwartsdraad beweegt.

Metingen, die wij van de veldsterkte in afzonderlijke afdeelingen dezer spleetvormige ruimte hebben verricht, hebben geleerd, dat op de plaatsen van de grootste veldsterkte voor deze laatste ongeveer 22500 [C. G. S.] mag worden gesteld, wanneer de veldmagneetstroom op 2,7 Amp. is geregeld. Bij dezen veldmagneetstroom zijn zoo goed als al onze waarnemingen verricht. De gemiddelde veldsterkte, over de geheele spleetlengte berekend, bleek ongeveer 10°/₀ minder te bedragen, dus ongeveer 20250 [C. G. S.]. Maar dit bedrag mogen wij niet voor H in rekening brengen, daar immers de plaatsen der geringste veldsterkte zich in het midden der spleet bevinden, waar de krachtlijnen juist den grootsten invloed uitoefenen op de beweging der snaar. Er zal voor H belangrijk minder dan het gemiddelde bedrag van 20250 [C. G. S.] in rekening moeten worden gebracht, en daar voldoend uitvoerige metingen van de veldsterkte in alle deelen der spleet ontbreken, zou H slechts bij benadering moeten worden geschat. Liever dan hiertoe over te gaan, volgen wij een geheel anderen weg.

Immers kunnen wij r_b nog op een andere wijze leeren kennen. Daartoe moet de weerstand der snaarbeweging twee maal worden gemeten, eerst wanneer een zeer groote geleidingsweerstand in de galvanometerketen is geschakeld, en vervolgens nadat de geleidingsweerstand in deze keten zoo klein mogelijk is gemaakt. In het eerste geval bestaat de weerstand tegen de snaarbeweging alleen uit luchtdemping, in het tweede geval uit luchtdemping en electromagnetische demping gecombineerd. Het verschil in de beide bedragen geeft ons dan de waarde der electromagnetische demping aan. Met herinnering aan formule (1) schrijven wij:

$$r_b = r - r_a \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

Als met behulp van r en r_a de waarde van r_b bekend is geworden, kan H worden berekend. Daartoe schrijven wij formule (22) in den vorm

$$H = \frac{r_b b w \times 1000}{0.637\ Vl} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

Wij hebben $b = 660$, $V = 500$ en $l = 12.7$, zoodat wij voor H kunnen schrijven:

$$H = 163.2 \times r_b w \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

De berekening van H is uitgevoerd voor snaar 13. Plaat $\varDelta$ 34 vertoont een kromme, die geschreven werd, toen plotseling een constant potentiaalverschil tusschen de einden van den kwartsdraad werd aangebracht, terwijl de galvanometerketen gesloten werd door een kleinen uitwendigen weerstand, waarvan het bedrag mag worden verwaarloosd. De analyse der kromme leert, dat $q = 24.8$, $c = 89.4$, $v = 0.98$ en $d = 0.964$, waaruit met behulp van de formule $r = \frac{q}{cvd}$ (15) kan worden afgeleid, dat $r = 0.0294$.

Wij hebben vroeger reeds r_a leeren kennen als 0.0174, waaruit volgt, dat $r_b = 0.0120$.

De geleidingsweerstand van den kwartsdraad is $w = 9000$ Ohm, en hieruit wordt naar formule (25) berekend, dat $H = 17600$ [C.G.S.].

Wij laten thans twee tabellen volgen. In tabel VI vindt men voor drie kwartsdraden de gegevens, die ons in staat stellen, om volgens formule (15) de waarde van r te berekenen. De bewegingssnelheid V van den chassis is steeds 500 mM. per sec., terwijl de galvanometerketen gesloten is door een kleinen uitwendigen weerstand, waarvan het bedrag mag worden verwaarloosd.

TABEL VI.

Nummer v. d. kwartsdraad.	Geleidingsweerstand w v. d. kwartsdraad.	Nummer v. h. photogram.	q in millimeters.	c in millimeters per mikramp.	v.	d	r in [$mm-\mu\varDelta$].
10	10000	$\varDelta$ 22	20.7	535	1.24	1.005	0.0312
13	9000	$\varDelta$ 34	24.8	894	0.98	0.964	0.0294
14	17800	$\varDelta$ 132	26.4	582	2.33	0.927	0.0210

In tabel VII vindt men de waarden van r_a uit tabel III en die van r uit tabel VI vereenigd. Het verschil tusschen beide waarden is in de voorlaatste kolom als r_b vermeld, terwijl in de laatste kolom de waarde van r_b is aangegeven, zooals die naar formule (22) wordt berekend, terwijl voor H het bedrag van 17600 [C. G. S.] is aangenomen.

De overeenstemming tusschen de waarden van deze beide kolommen is zeer bevredigend, en mag als een bewijs gelden voor de nauwkeurigheid, waarmede men in 't algemeen met behulp van de formule $r = \frac{q}{cvd}$ (15) den weerstand der snaarbeweging kan bepalen.

De verhouding van de direct gemeten waarden van r_a tot r is
voor snaar 10 als 1 : 1,615
„ „ 13 „ 1 : 1,69
„ „ 14 „ 1 : 1,34

TABEL VII.

Nummer der snaar.	w in Ohms.	r_a gemeten.	r gemeten.	r_b berekend uit de gemeten waarden van r en r_a.	r_b berekend uit de lengte der snaar en de veldsterkte.
10	10000	0.0193	0.0312	0.0119	0.0108
13	9000	0.0174	0.0294	0.0120	0.0120
14	17800	0.0157	0.0210	0.0053	0.0061

Aan het slot van dit hoofdstuk mogen eenige regels volgen over den toestand, waarbij de kwartsdraadbeweging juist de grens der aperiodiciteit bereikt. In dezen toestand geldt de betrekking:

$$c = \frac{4m}{r^2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (26)$$

Men zou volgens bovenstaande formule de waarde van c wenschen te bepalen uit m en r, doch in hoofdstuk 6 zal blijken, dat de schijnbare massa m van het snaarbeeld een waarde is, die bij zwakke kwartsdraadspanningen niet constant is.

Men kan daarom uit metingen, die bij andere snaarspanningen zijn verricht, niet of moeilijk afleiden, hoe groot m is voor het geval, dat de grens der aperiodiciteit is bereikt. En als m onbekend is, kan uit den aard der zaak ook c niet worden berekend.

Wil men dus de gevoeligheid leeren kennen, waarbij de grens der aperiodiciteit intreedt, dan is men genoodzaakt, haar direct experimenteel te bepalen. De uitkomsten van een aantal dergelijke bepalingen, die wij, zooals begrijpelijk is, slechts zeer in 't ruwe hebben uitgevoerd, vindt men in de onderstaande tabel VIII vereenigd.

Uit de gegevens van bovenstaande tabel en uit de bedragen van r zou men de waarden van m kunnen berekenen.

Eveneens die van de tijdconstante [1]) **T** naar de formule $\mathbf{T} = \frac{rc}{2}$.

Deze berekeningen moeten echter achterwege blijven, dewijl c hier een veel te geringe nauwkeurigheid bezit, om aan de uitkomsten eenige beteekenis te kunnen toekennen.

---

[1]) Zie FLEMING t. a. p. p. 377 en volg.

TABEL VIII.

Nummer der snaar.	Gevoeligheid c voor de grenswaarde der aperiodiciteit.	
	bij luchtdemping alleen.	bij luchtdemping en electromagnetische demping gecombineerd.
10	(120)	(50)
13	(130)	(45)
14	(115)	(55)

5. *De versnelling.*

Wanneer wij een kromme analyseeren, die door den capillair-electrometer is geschreven, en het potentiaalverschil wenschen te leeren kennen, dat op een gegeven oogenblik tusschen het kwik en het zwavelzuur heeft geheerscht, hebben wij behalve met de eigenschappen van het instrument en de bewegingssnelheid der schrijfvlakte alleen nog rekening te houden met de snelheid der meniscusbeweging. Wanneer wij daarentegen een kromme analyseeren, die door den snaargalvanometer is geschreven, kunnen wij in 't algemeen niet met de analoge gegevens volstaan. Dikwijls zal het noodig zijn, niet alleen de snelheid maar ook de versnelling in rekening te brengen, die het snaarbeeld vertoont.

Dit moet daaraan worden toegeschreven, dat in den capillair-electrometer de weerstand der meniscusbeweging zeer groot is [1]) in vergelijking met de massa van den kwikdraad, zoodat deze massa mag worden verwaarloosd, wanneer men het aanwezige potentiaalverschil uit de bewegingssnelheid wenscht te berekenen, terwijl bij den snaargalvanometer de weerstand der kwartsdraadbeweging zeer gering is en dus de massa van den draad in vele gevallen een duidelijken invloed op de snelheid zijner uitslagen uitoefent.

Bovenstaande beschouwingen kunnen overzichtelijk worden weergegeven met behulp van formule (11), die reeds in het voorgaande hoofdstuk werd ontwikkeld.

$$q = crv + cm \frac{(1+v^2)^{\frac{3}{2}}}{\rho} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (11)$$

[1]) Over den invloed van den wrijvingsweerstand op de meniscusbeweging in LIPPMANN's capillair-electrometer, zie deze „Verslagen" VIII, p. 177. 1899.

Indien r zeer groot is ten opzichte van m, mag de tweede term achter het $=$ teeken vervallen en wordt de formule

$$q = crv \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Deze formule (12) is van toepassing zoowel bij de analyse van capillair-electrometrische krommen als bij die krommen van den snaargalvanometer, bij welke v klein en ϱ groot is.

Daarentegen mag bij matige bedragen van v en ϱ de massa m niet meer worden verwaarloosd, zoodat dan de analyse der kromme alleen mogelijk zal zijn, wanneer behalve de snelheid ook de versnelling gemeten kan worden, die het snaarbeeld op een gegeven oogenblik vertoont. Deze versnelling, als schijnbare versnelling van het snaarbeeld uitgedrukt in millimeters weg per millimeter tijd, is niet anders dan $\frac{(1+v^2)^{\frac{3}{2}}}{\varrho}$.

Stelt men de algemeene omstandigheden onder welke een kromme met den snaargalvanometer geschreven wordt, en verder nog den afstand van een willekeurig punt der kromme tot de nul-lijn bekend, dan zal men den tangens v van den hellingshoek en bovendien den kromtestraal ϱ moeten meten, om het potentiaalverschil te kunnen berekenen, dat tusschen de einden van den kwartsdraad geheerscht heeft op het oogenblik, dat het genoemde willekeurige punt werd geregistreerd. Men mag zeggen dat onder onveranderde algemeene omstandigheden ieder punt der kromme volledig gekenmerkt is door zijn afstand tot de nul-lijn en de waarden van v en ϱ.

De afstand tot de nul-lijn kan in onze krommen wegens de aanwezigheid van het net van kwadraatmillimeters al zeer gemakkelijk worden nagegaan, terwijl wij in het voorgaande hoofdstuk hebben uiteengezet hoe v gemeten wordt. Thans moet dus alleen nog worden beschreven, op welke wijze wij de waarde van den kromtestraal ϱ 't best kunnen leeren kennen.

Wij hebben drie verschillende methoden beproefd om ϱ te meten, van welke slechts één praktisch bruikbaar is gebleken. De beide andere mogen hier slechts met een enkel woord worden vermeld.

Vooreerst werd van een groote teekening waarop een aantal cirkellijnen met verschillende, nauwkeurig bekende stralen waren aangebracht, langs photographischen weg een verkleind diapositief vervaardigd. Op het diapositief varieeren de stralen stelselmatig van 0,5 mM. tot ∞. Het moet op zoodanige wijze op de uit te meten kromme worden gelegd, dat een der cirkellijnen op een willekeurig punt der kromme met deze laatste samenvalt. Door directe vergelijking zal dan in dat punt de waarde van ϱ kunnen worden gemeten.

58

De tweede methode bestaat uit de meting van drie punten der kromme, die op kleine maar onderling gelijke afstanden van elkaar zijn gelegen. Noemt men den onderlingen afstand van de beide uiterste punten k, en den afstand van het middelste punt tot de rechte lijn, die de beide uiterste punten vereenigt, p, dan is de kromtestraal op de uitgemeten plaats

$$\varrho = \frac{k^2 + 4p^2}{8p}.$$

Hierin stelt k de koorde en p den pijl van den uitgemeten cirkelboog voor.

De derde methode, zooals boven reeds werd opgemerkt, de eenige, die met goed gevolg werd aangewend, bestaat in de meting van de hellingshoeken van twee dicht bij elkaar gelegen punten der kromme.

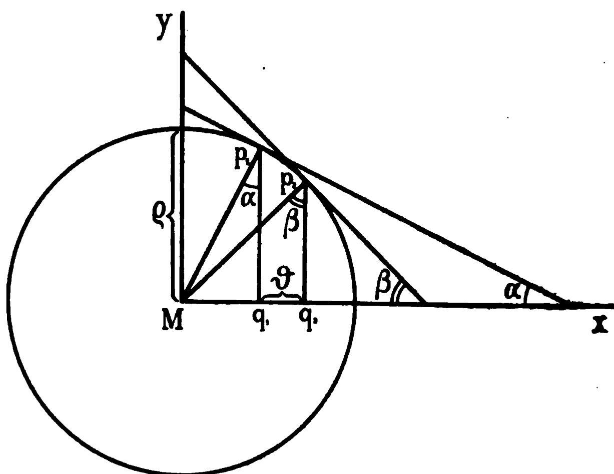


Fig. 2.

Stel dat p_1 en p_2 zie fig. 2, twee dicht bij elkaar gelegen punten eener kromme zijn, wier kromtestraal in alle punten tusschen p_1 en p_2 dezelfde waarde ϱ behoudt, terwijl de hellingshoek der kromme in p_1 wordt voorgesteld door α, en in p_2 door β.

MX is een abscis in het coördinatenstelsel, dat als een net van kwadraatmillimeters gelijktijdig met de kromme is geregistreerd, doch dat hier op de figuur is weggelaten, terwijl MY, p_1q_1 en p_2q_2 ordinaten zijn.

Men ziet uit de figuur, dat

$$\sin\alpha = \frac{Mq_1}{\varrho} \text{ en } \sin\beta = \frac{Mq_2}{\varrho}.$$

Stelt men $Mq_2 - Mq_1 = \vartheta$, dan wordt

$$\varrho = \frac{\vartheta}{\sin \beta - \sin \alpha} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

Het bedrag van ϑ kan op eenvoudige wijze in het net van kwadraatmillimeters worden afgelezen, terwijl de hoeken α en β gemeten moeten worden met behulp van het kruisdraad-oculair. Deze inrichting en de nauwkeurigheid, die men er mede kan bereiken, zijn reeds in het vorige hoofdstuk behandeld geworden; wij vragen ons nu nog af, in welke gevallen de bepaling van ϱ al of niet praktisch nut kan hebben.

Beschouwen wij nogmaals formule (11)

$$q = crv + cm \frac{(1+v^2)^{\frac{3}{2}}}{\varrho}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad , \quad . \quad (11)$$

ditmaal als uitdrukking van een kromme, die de gedempte slingeringen van een strak gespannen kwartsdraad weergeeft. Voor ieder omkeerpunt in de kromme moet de waarde van $v = 0$ worden gesteld. Voor een omkeerpunt wordt de formule dus

$$q = \frac{cm}{\varrho}$$

of

$$m = \frac{q}{c} \varrho \, , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (28)$$

waarin de gevoeligheid c een nauwkeurig bekende waarde is. Men zou dus slechts q en ϱ behoeven te bepalen, om uit ieder omkeerpunt direct een waarde voor m te kunnen berekenen.

Doch hier is het praktische bezwaar gelegen in de snelle verandering die ϱ reeds bij matige waarden van q vertoont. De tijd ϑ moet nu zóó klein genomen worden, dat hij, — althans met behulp van onze meetinrichting, wanneer het mikroskoop met het kruisdraad-oculair is gemonteerd, — niet meer met voldoende nauwkeurigheid kan worden gemeten. En daardoor wordt ook ϱ zelf onnauwkeurig bekend.

Wij besluiten dus, dat de meting van ϱ praktisch geen waarde heeft, om bij sterk gespannen oscilleerende snaar het bedrag van m te leeren kennen. Dit bedrag is trouwens voor dat geval reeds op alleszins bevredigende wijze volgens de in hoofdstuk 3 beschreven methode bepaald.

Maar de meting van ϱ verkrijgt praktische waarde, wanneer men de schijnbare massa wil leeren kennen van een snaarbeeld, dat bij slechts zwakke of matige spanning van den kwartsdraad een kromme

58*

heeft geregistreerd [1]). Men kan bij de analyse van verschillende krommen niet volstaan met de eenmaal berekende werkelijke massa van den kwartsdraad, daar, zooals vroeger reeds is vermeld en uit het volgende hoofdstuk nog nader blijken zal, de schijnbare massa van het snaarbeeld met de spanning van den kwartsdraad zeer belangrijk wordt gewijzigd.

Ten slotte merken wij nog op, dat als de snelheid v groot is, ook de hoeken α en β groot worden, waardoor bij gelijk verschil in hoekgrootte het verschil der sinussen afneemt. Hiermede neemt ook de nauwkeurigheid af, waarmede ϱ bekend kan worden.

Ook wanneer ϱ zeer groot wordt, verliest de bepaling aan nauwkeurigheid, daar dan bij gelijke waarde van v het verschil tusschen $\sin\alpha$ en $\sin\beta$ sterk afneemt. Dit bezwaar heeft echter geen praktische beteekenis, daar bij de analyse van een kromme de waarde van ϱ, zoodra deze een zekere grens overschrijdt, zonder groote fout op ∞ mag worden gesteld.

6. *Analyse van eenige krommen.*

Wij geven in dit hoofdstuk de resultaten weer van eenige der door ons uitgevoerde analysen van krommen, die geschreven werden, terwijl plotseling een bekend, constant blijvend potentiaalverschil tusschen de einden van den kwartsdraad werd aangebracht.

De eerste der hier nader te bespreken krommen is geregistreerd bij vrij geringe spanning van den kwartsdraad, d. i. dus bij vrij gevoeligen stand van den galvanometer. Ordin. 1 mM. $= 1{,}87 \times 10^{-9}$ Ampère of de gevoeligheid $c = 535$. De bewegingssnelheid van de gevoelige plaat is $V = 500$ mM. per sec., dus is de waarde van een abscislengte van 1 mM. $= 2\,\sigma$.

Wij stellen het oogenblik van het begin van den electrischen stroom op $t = 0$. Nu worden bij $t = 1\,\sigma$, $2\,\sigma$, $3\,\sigma$ enz. de hellingshoeken der kromme gemeten. In de onderstaande tabel IX vindt men in de eerste kolom de waarden van t uitgedrukt in duizendsten seconden en in de tweede kolom de waarde van den tangens v der op die tijden aanwezige hellingshoeken.

In de derde kolom zijn de waarden van het product rcv opgenomen, die op de volgende wijze zijn berekend.

Als van het eerste gedeelte der kromme de holle zijde bovenwaarts is gericht, keert zich de holle zijde van het tweede gedeelte der kromme benedenwaarts. Op de plaats van overgang is $\varrho = \infty$.

---

1) Hoe daarbij ook een afzonderlijke berekening van ϱ kan worden vermeden, zal in het volgende hoofdstuk nader blijken.

TABEL IX. (snaar 10, Plaat *A* 22).

1	2	3	4	5	6
t in duizendsten eener seconde.	*v*	*r c v*	*q* in millimeters. Gemeten.	*q* in millimeters. Berekend.	Verschil tusschen de gemeten en de berekende waarden van *q* in millim.
0	—	—	24.6	—	—
1	0.762	12.7	24.2	17.8	— 6.4
2	0.863	14.5	23 8	21.7	— 2.1
3	1.000	16.7	23.3	23.4	0.1
4	1.083	18.1	22.7	23 8	1.1
6	1.238	20.7	21.4	20.7	— 0.7
—	(1.236)	(20 7)	(20.7)	(20.7)	(0)
8	1.235	20.7	20.1	20.7	0.6
10	1.139	19.1	18.9	18.4	— 0.5
12	1.103	18.5	17.7	17.9	0.2
14	1.028	17 2	16.6	16.4	— 0.2
16	0.945	16.0	15.5	15 5	0
18	0.926	15.5	14.5	15.0	0.5
20	0.856	14.2	13.6	13.6	0
22	0.798	13.4	12.7	13.0	0.3
24	0.770	12.9	11.9	—	1.0
26	0.705	11.8	11.1	—	0.7
28	0.680	11.4	10.4	—	1.0
30	0.615	10.3	9.7	—	0.6
32	0.572	9 6	9.1	—	0.5
34	0.541	9.1	8.5	—	0.6
36	0.501	8.4	8.0	—	0.4
38	0.481	8.1	7.5	—	0.6
40	0.451	7.6	7.1	—	0.5
42	0.423	7.1	6.5	—	0.6
44	0.398	6.7	6.2	—	0.5
46	0.368	6.2	5.8	—	0.4
48	0.361	6.0	5.4	—	0.6
50	0.350	5.9	5.1	—	0.8
52	0.311	5.2	4.7	—	0.5
54	0.303	5.1	4.4	—	0.7
56	0.279	4.7	4.1	—	0.6
66	0.181	3.0	2.8	—	0.2
76	0.135	2.3	2.0	—	0.3
86	0.0945	1.6	1.5	—	0.1
96	0.0682	1.1	1.0	—	0.1

Hier is volgens formule (13)

$$r = \frac{q}{cv} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (13)$$

of

$$rc = \frac{q}{v},$$

zoodat uit de bedragen, die q en v hier vertoonen, de waarde rc kan worden berekend. Voor ieder ander punt der kromme wordt dan het constante bedrag rc vermenigvuldigd met de waarde van v, die voor dat punt geldt.

In de vierde kolom vindt men als directe metingsresultaten de waarden van q aangegeven, dat zijn de afstanden van het snaarbeeld tot den tweeden evenwichtsstand.

In de vijfde kolom zijn de waarden van q vermeld, zooals die zijn berekend volgens de formule

$$q = crv + cm\frac{tg\beta - tg\alpha}{\vartheta}, \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (28a)$$

terwijl in de zesde kolom de verschillen tusschen de gemeten en de berekende waarden van q weergegeven zijn.

Bovenstaande formule (28a) heeft een nadere toelichting noodig. Zij is verkregen door in formule (11) de waarde $\frac{(1+v^2)^{\frac{3}{2}}}{\varrho}$ te vervangen door $\frac{tg\beta - tg\alpha}{\vartheta}$.

Zooals boven reeds werd opgemerkt, is $\frac{(1+v^2)^{\frac{3}{2}}}{\varrho}$ of $\frac{d^2 q}{dt^2}$ niet anders dan de uitdrukking voor de versnelling. Daar wij als eenige methode, om ϱ te meten, gebruik hebben gemaakt van de meting van twee hoeken α en β, zie fig. 2, kunnen wij, als deze hoeken toch eenmaal bekend zijn, met behulp hunner tangenten ook direct een uitdrukking vinden, die bij benadering de versnelling weergeeft.

De snelheid in het punt p_1, zie fig. 2, wordt weergegeven door $tg\alpha$, in het punt p_2 door $tg\beta$. Het verschil in snelheid is $tg\beta - tg\alpha$. Nemen wij aan, dat gedurende den tijd ϑ de versnelling constant is, dan wordt deze uitgedrukt door

$$\frac{tg\beta - tg\alpha}{\vartheta}.$$

Door formule (28a) te gebruiken in plaats van formule (11) vereenvoudigen wij de berekening belangrijk. In de eerste plaats wordt

het opzoeken van de sinussen van α en β overbodig, terwijl de tangenten dezer hoeken, die toch noodig zijn geweest, om *crv* te bepalen, reeds bekend zijn. En vervolgens behoeven de waarden van $(1+v^2)^{\frac{3}{2}}$ niet te worden berekend.

De gegevens, die hebben gestrekt om de waarde van de versnelling te bepalen, zijn opgenomen in tabel X. Tevens vindt men hier vermeld in de zesde kolom het verschil tusschen *rcv* en de gemeten waarde van q, in de zevende kolom het bedrag $c\,m\,\frac{tg\beta - tg\alpha}{\vartheta}$ en in

TABEL X (snaar 10, Plaat *A* 22).

1	2	3	4	5	6	7	8
t in duizendsten eener seconde.	ϑ in millimeters.	$tg\alpha$	$tg\beta$	$\frac{tg\beta - tg\alpha}{\vartheta}$	Verschil tusschen rcv en d. gemeten waarden van q in millimeters.	$cm\,\frac{tg\beta - tg\alpha}{\vartheta}$ in millimeters.	Algebraïsche som v. d. waarden der beide vorige kolommen in millimeters.
1	1	(0.696)[1]	0.836	0.167	— 11.5	5.1	— 6.4
2	1	0.762	1.000	0.238	— 9.3	7.2	— 2.1
3	1	0.863	1.083	0.220	— 6.6	6 7	0.1
4	2	0.863	1.238	0.187	— 4 6	5.7	1.1
6	—	—	—	(0)	— 0.7	(0)	— 0.7
8	—	—	—	(0)	0.6	(0)	0.6
10	2	1.235	1.103	— 0.066	0.2	— 0.7	— 0.5
12	2	1.139	1.028	— 0 055	0.8	— 0.6	0.2
14	2	1.103	0.945	— 0.079	0 6	— 0.8	— 0.2
16	2	1.028	0.926	— 0.051	0.5	— 0.5	0
18	2	0.945	0.856	— 0.045	1 0	— 0.5	0.5
20	2	0.926	0.798	— 0.064	0.6	— 0.6	0
22	2	0.856	0.770	— 0.043	0.7	— 0.4	0.3

[1]) α is hier berekend naar de formule $\alpha = 2\gamma - \beta$, waarin γ den hellingshoek der kromme voorstelt op den tijd $t = 1$.

de laatste kolom de algebraïsche som van de bedragen van de zesde en de zevende kolom.

Indien onze metingen een absolute nauwkeurigheid hadden, zouden de bedragen van kolom 8 alle = 0 moeten zijn.

Bij de berekening van de tabellen IX en X is de correctie verwaarloosd, die moet worden aangebracht, wanneer een schaaldeel langs een abscis niet even groot is als een schaaldeel langs een ordinaat. Wij hebben dus aangenomen, dat het net van kwadraatmillimeters uit werkelijke vierkanten bestaat of m. a. w. dat $d = 1$. Dit heeft geen invloed op de berekende waarden van rcv, daar de correctie van r die van v compenseert; maar wel op de bedragen van $\frac{tg\beta - tg\alpha}{\vartheta}$. Evenwel zijn de verschillen niet van die grootte, dat zij de correctie noodzakelijk zouden maken: het beeld van de analyse blijft in 't algemeen toch onveranderd.

Wij kunnen de resultaten der metingen en berekeningen, die door bovenstaande tabel IX in cijfers zijn weergegeven, door een graphische voorstelling verduidelijken. In figuur 3, die met tabel IX correspondeert, is het net van kwadraat-millimeters ongeveer 2-maal vergroot weergegeven. Een schaaldeel langs een abscis = 2 σ; een schaaldeel langs een ordinaat $= 1{,}87 \times 10^{-9}$ Ampère.

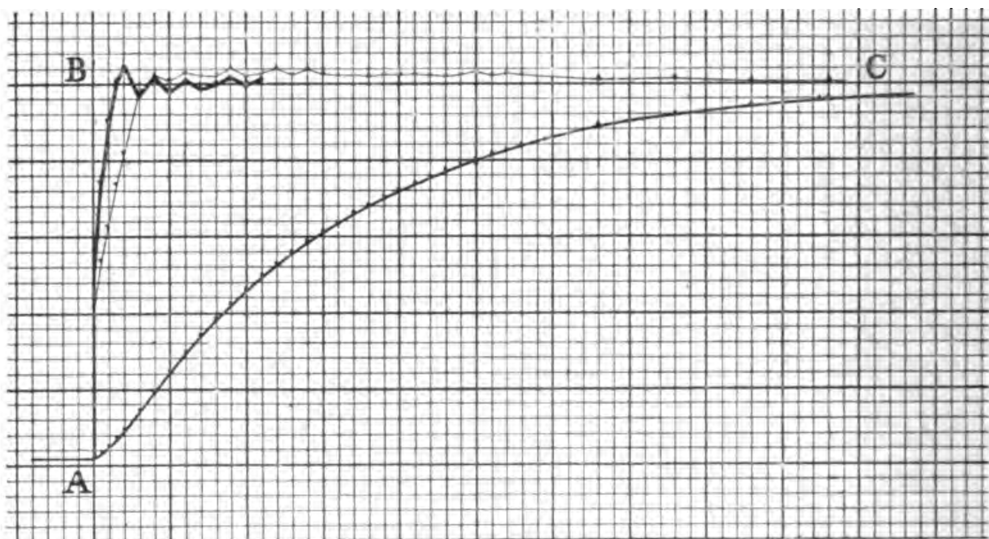


Fig. 3

Snaar N°. 10, Photogr. *A* 22, Tabel IX en X.

Absc. 1 schaaldeel $= 2\sigma$, ordin. 1 schaaldeel $= 1{,}87 \times 10^{-9}$ Amp.

De regelmatig gebogen lijn van middelbare dikte stelt de geregistreerde kromme voor. Op het tijdstip $t = 0$ wordt de constante stroom doorgevoerd. Bij een ideale, volkomen nauwkeurige analyse zouden wij tot de constructie van twee rechte lijnen gevoerd worden, van welke de eerste bij A loodrecht stijgt tot B en de tweede horizontaal van B verder gaat tot C. De resultaten der werkelijke analyse volgens kolom 5 van tabel IX worden voorgesteld door de dikke lijn, terwijl de dunne lijn de waarden van $r c v$ volgens kolom 3 der genoemde tabel voorstelt.

Voor de schijnbare massa m zijn twee verschillende waarden in rekening gebracht, en wel is m in de eerste 4 duizendsten seconde gesteld op 0,0567, dat is 6 $\times$ grooter dan het bedrag, dat in hoofdstuk 3 gevonden is. Bij $t = 6\,\sigma$ en $t = 8\,\sigma$ oefent m geen invloed uit, daar op deze tijden $\varrho = \infty$ mag worden gesteld. Van $t = 10\,\sigma$ af is m opnieuw in rekening gebracht, doch thans voor een waarde van 0,0187 of een 2 $\times$ grooter bedrag dan dat van hoofdstuk 3.

Wanneer men een enkele waarde voor m in rekening brengt, worden de resultaten der constructie veel minder fraai en de vraag doet zich voor, of wij de gansche analyse niet als waardeloos moeten gaan beschouwen, nu het blijkt, dat wij in de onmogelijkheid verkeeren, om voor m een constant bedrag aan te nemen.

Wij merken hiertegenover in de eerste plaats op, dat zooals aanstonds nog nader blijken zal, de variatie in de waarde van m alleen bij een groote gevoeligheid van den galvanometer, dus bij een geringe spanning van den kwartsdraad in aanmerking komt. Verder kan ook bij den gevoeligsten galvanometerstand nog een belangrijk gedeelte der analyse met vrucht worden toegepast. Praktisch zal immers een kromme, bijv. zooals die bij vele electrophysiologische onderzoekingen kan worden verkregen, uit deelen van verschillende kromming bestaan en steeds een aantal punten vertoonen, waarin $\varrho = \infty$ of de versnelling $= 0$ mag worden gesteld. In al die punten behoeft men met m geen rekening te houden. Daar r met groote nauwkeurigheid kan worden gemeten, geschiedt hier de analyse in alle opzichten bevredigend.

Verder zal overal, waar de kromming niet te sterk en tevens de hellingshoek niet te groot is, — in ons geval reeds in alle punten, die later dan 0,004 seconde na de stroomsluiting zijn geregistreerd, — met vrucht de door ons ontwikkelde analyse kunnen worden toegepast, zooals uit tabel IX en figuur 3 voldoende blijkt. Voor iedere bepaalde kwartsdraadspanning brenge men daarbij een bepaalde waarde voor m in rekening.

De oorzaak, waarom in 't algemeen m bij verschillende spanning

van den kwartsdraad door een ander bedrag wordt vertegenwoordigd, komt in hoofdstuk 8 nader ter sprake. Wij moeten ons hier evenwel vragen, waarom *m* ook nog kan wisselen, terwijl de gevoeligheid van den galvanometer en daarmede de spanning van den kwartsdraad onveranderd blijven. In de eerste plaats hebben wij ter verklaring van dit onvoorziene en eenigszins teleurstellende verschijnsel naar fouten in de meting gezocht, die veroorzaakt zouden kunnen worden, doordat de niet scherp afgebeelde rand van den kwartsdraad bij een buiging der kromme photographisch misvormd wordt. Maar de hierdoor veroorzaakte fouten zijn veel te gering, om het verschijnsel op te helderen; zij worden bovendien ook grootendeels opgeheven wanneer de metingen aan den onderkant van het snaarbeeld door die aan den bovenkant van het beeld worden gecontrôleerd.

De waarschijnlijkste verklaring moet, naar het mij voorkomt, gezocht worden in de ongelijkmatigheid van het magnetische veld. Het middelste deel van den kwartsdraad bevindt zich tusschen de objectieven der mikroskopen, waar het magnetische veld slechts zeer zwak is in vergelijking met het veld, waarin zich de overige deelen van den kwartsdraad bevinden. De ponderomotorische kracht, die den kwartsdraad tot uitwijking brengt, wanneer hij wordt doorstroomd, is dus in het midden der snaar zwakker dan aan de beide einden. Deze laatste trekken als 't ware het midden zijwaarts weg, en aldus wordt het begrijpelijk, dat bij zwakke kwartsdraadspanning de verplaatsing van het middenstuk verlaat wordt.

Hoe strakker de kwartsdraad gespannen wordt, des te gelijkmatiger zal hij zich over zijn geheele lengte gaan bewegen. Wij mogen daarom verwachten, dat bij een minder gevoeligen galvanometerstand de waarden, die voor *m* in rekening moeten worden gebracht, meer aan elkaar gelijk zullen zijn.

In de tabellen XI en XII en de daarbij behoorende figuur 4 geven wij eerst nog de analyse weer van een kromme, die door snaar n°. 14 is geschreven. De tabellen en de figuur behoeven geen nadere toelichting, daar zij volkomen vergelijkbaar zijn met de boven besprokene van snaar n°. 10. Wij hebben hier weder $V = 500$, dus 1 mM. van een abscis $= 2\sigma$. Verder is $c = 582$, dus ordinaat 1 mM. $= 1{,}72 \times 10^{-9}$ Amp. Het bedrag van *m* is in de eerste 5 duizendsten eener seconde gesteld op 0,037, dit is ruim $10 \times$ grooter dan de waarde, die in hoofdstuk 3 is gevonden. Bij $t = 6\sigma$ en $t = 7\sigma$ oefent *m* geen invloed uit. Van $t = 8\sigma$ af is *m* weder in rekening gebracht en wel voor een waarde van 0,00688 of ruim $1{,}9 \times$ grooter dan het bedrag van hoofdstuk 3.

Eenige andere krommen, die eveneens bij gevoeligen stand van

den galvanometer zijn geregistreerd geven na de analyse figuren te aanschouwen, die geheel met de beide boven geschreven figuren 3

TABEL XI (snaar 14, Plaat *A* 132).

1	2	3	4	5	6
t in duizendsten eener seconde.	*v*	*r c v*	*q* in millimeters. Gemeten.	*q* in millimeters. Berekend.	Verschil tusschen de gemeten en de berekende waarden van *q* in millim.
0	—	—	32.7	—	—
1	1.664	18.8	31.9	27.0	— 4.9
2	1.872	21.2	31.0	29.9	— 1.1
3	2.069	23.4	30.0	30.8	0.8
4	2.215	25.0	29.2	29.7	0.5
5	2.290	25.9	28.0	28.4	0.4
6	2 332	26.4	26.9	26.4	— 0 5
—	(2.332)	(26.4)	(26.4)	(26.4)	(0)
7	2.332	26.4	25.9	26.4	0.5
8	2.204	25.0	25.0	24.5	— 0.5
10	2.087	23.6	23.0	23.0	0
12	1.881	21.3	21.1	20.6	— 0.5
14	1.753	19.8	19.5	19.2	— 0.3
16	1.613	18.3	17.9	17.9	0
18	1.511	17.1	16.5	16.7	0.2
20	1.418	16.0	15.1	15.5	0.4
22	1.280	14.5	13.9	14.0	0.1
24	1.179	13.3	12.8	13.0	0.2
26	1.111	12.6	11.7	12.3	0.6
28	1.032	11.7	10.7	11.4	0.7
30	0.942	10.7	9.9	—	0.8
32	0.848	9.6	9.0	—	0.6
34	0.821	9.3	8.2	—	1.1
36	0.751	8.5	7.5	—	1.0
38	0.676	7.7	6.9	—	0.8
40	0.635	7.2	6.3	—	0.9
42	0.563	6.4	5.8	—	0.6
44	0.504	5.7	5.2	—	0.5
46	0.456	5.2	4.8	—	0.4
48	0.423	4.8	4.4	—	0.4
50	0.382	4.3	4.0	—	0.3
52	0.350	4.0	3.7	—	0.3
56	0.304	3.4	3.1	—	0.3
60	0.254	2.9	2.6	—	0.3
70	0.151	1.7	1.7	—	0

en 4 overeenkomen. Zij behoeven daarom hier niet nader te worden vermeld.

TABEL XII (snaar 14, Plaat *A* 132.)

1	2	3	4	5	6	7	8
t in duizendsten eener seconde.	ϑ in millimeters.	$lg\alpha$	$lg\beta$	$\frac{lg\beta - lg\alpha}{\vartheta}$	Verschil tusschen *r c v* en d. gemeten waarden van q in millimeters.	$cm \frac{lg\beta - lg\alpha}{\vartheta}$ in millimeters.	Algebraïsche som v. d. waarden der beide vorige kolommen in millimeters.
1	1	(1.488)[1]	1.872	0.384	— 13.1	8.2	— 4.9
2	1	1.664	2.069	0.405	— 9.8	8.7	— 1.1
3	1	1.872	2.215	0.343	— 6.6	7.4	0.8
4	1	2.069	2.290	0.221	— 4.2	4.7	0.5
5	1	2.215	2.332	0.117	— 2.1	2.5	0.4
6	—	—	—	(0)	— 0.5	(0)	— 0.5
7	—	—	—	(0)	0.5	(0)	0.5
8	2	2.332	2.087	— 0.122	0	— 0.5	— 0.5
10	2	2.204	1.881	— 0.161	0.6	— 0.6	0
12	2	2.087	1.753	— 0.167	0.2	— 0.7	— 0.5
14	2	1.881	1.613	— 0.134	0.3	— 0.6	— 0.3
16	2	1.753	1.511	— 0.121	0.4	— 0.4	0
18	2	1.613	1.418	— 0.097	0.6	— 0.4	0.2
20	2	1.511	1.280	— 0.115	0.9	— 0.5	0.4
22	2	1.418	1.179	— 0.119	0.6	— 0.5	0.1
24	2	1.280	1.111	— 0.084	0.5	— 0.3	0.2
26	2	1.179	1.032	— 0.073	0.9	— 0.3	0.6
28	2	1.111	0.942	— 0.084	1.0	— 0.3	0.7

[1]) α is hier weder berekend naar de formule $\alpha = 2\gamma - \beta$, zie de noot onder tabel X.

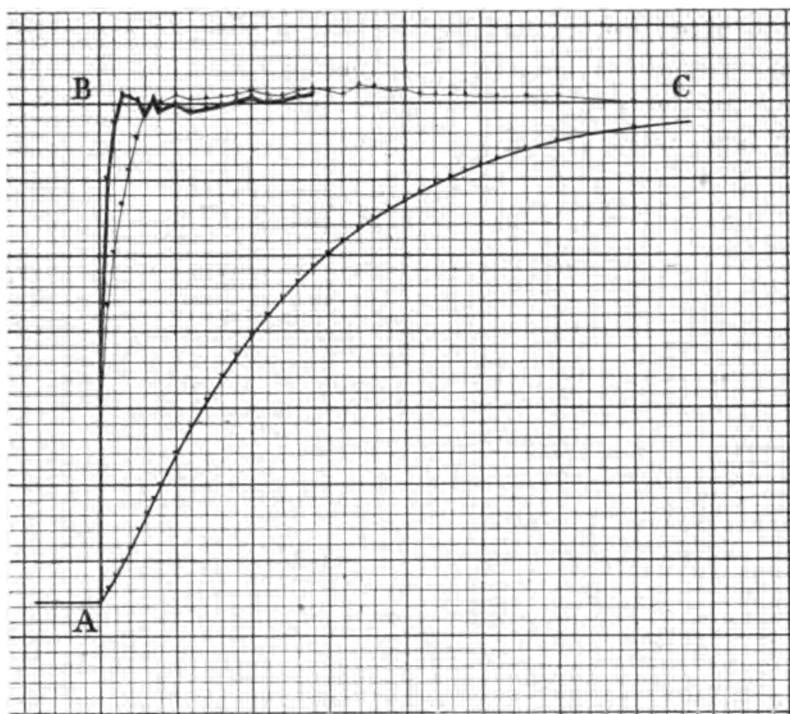


Fig. 4.

Snaar N°. 14, Photogr. *A* 132, Tabel XI en XII.
Absc. 1 schaaldeel $= 2\sigma$, ordin. 1 schaaldeel $= 1{,}72 \times 10^{-9}$ Amp.

Daarentegen willen wij niet nalaten de resultaten weer te geven van de analyse eener kromme, die bij minder gevoeligen galvanometerstand is geschreven. Men vindt de getallen vereenigd in de tabellen XIII en XIV, die evenals de daarbij behoorende figuur 5 geheel op dezelfde wijze zijn ingericht als de onmiddellijk voorafgaande tabellen en figuren. Het geldt een kromme van snaar 14, geschreven met 1 Megohm in de galvanometerketen. Wij hebben hier $c = 115{,}2$, dus ordinaat 1 mM. $= 8{,}67 \times 10^{-9}$ Ampère, terwijl abscis 1 mM. weder $= 2\sigma$ is.

De waarde van m kan hier constant gehouden worden en wel op een bedrag, dat 1,45 maal grooter is dan het bedrag, dat bij sterke snaarspanning in aanmerking zou komen.

Wij zien, dat de meeste der onderzochte punten worden berekend met een fout, die kleiner is dan 1 mM., en dat de correctie reeds na 1σ vrij nauwkeurig geschiedt. De fout bedraagt na 1σ 1,4 op den totalen uitslag van 30,6 mM., d. i. 4,6 °/₀. Hiermede is bewezen, dat men door middel van de analyse der kromme bij een gevoelig-

heid van den galvanometer van $c = 115,2$, waarbij 1 mM. uitslag met een stroom van $8,67 \times 10^{-9}$ Ampère correspondeert, de werkelijke stroomsterkten kan leeren kennen, te beginnen bij 1σ na de stroomsluiting en dan telkens van $0,5\sigma$ tot $0,5\sigma$ verder gaande.

Naar alle waarschijnlijkheid kunnen bovengenoemde tijden nog

TABEL XIII (snaar 14 Plaat *A* 125).

1	2	3	4	5	6
t in duizendsten eener seconde.	*v*	*r c v*	*q* in millimeters. Gemeten.	*q* in millimeters. Berekend.	Verschil tusschen de gemeten en de berekende waarden van *q* in millim.
0	—	—	30.6	—	—
0.5	10.78	18.2	28.4	22.2	— 6.2
1	12.71	21.45	25.6	24.2	— 1.4
1.5	13.15	22.2	22.2	(22.2)	(0)
2	12.71	21.45	19.3	18.7	— 0.6
2.5	10.89	18.4	17.0	15.2	— 1.8
3	10.02	16.9	14.2	14.3	0.1
3 5	8.71	14.7	12.0	11.7	— 0.3
4	7.50	12.65	10.2	10.1	— 0.1
5	5.700	9.6	7.3	7.8	0.5
6	4.504	7.6	4.9	6.0	1.1
7	3.078	5.2	3.3	3.9	0.6
8	2.251	3.8	2.1	3.0	0.9
9	1.688	2.85	1.2	2.1	0.9
10	1.163	2.0	0.6	1.4	0.8
11	0.740	1.2	0.2	0.8	0.6

aanzienlijk worden verkort, wanneer men de bewegingssnelheid van de photographische plaat vergroot. Bij de in dit opstel vermelde krommen is voornamelijk van bewegingssnelheden van den chassis van 500 mM. per seconde gebruik gemaakt, maar het behoeft geen betoog, dat men met verbeterde mechanische inrichtingen ook over

TABEL XIV (snaar 14, Plaat *A* 125).

1	2	3	4	5	6	7	8
t in duizendsten eener seconde.	ϑ in millimeters.	$tg\alpha$	$tg\beta$	$\frac{tg\beta - tg\alpha}{\vartheta}$	Verschil tusschen rcv en d. gemeten waarden van q in millimeters.	$cm\frac{tg\beta - tg\alpha}{\vartheta}$ in millimeters.	Algebraïsche som v. d. waarden der beide vorige kolommen in millimeters.
0.5	0.5	(9.36)[1]	12.71	6.70	— 10.2	4.0	— 6.2
1	0.5	10.78	13.15	4.74	— 4.2	4.8	— 1.4
1.5	—	—	—	(0)	(0)	(0)	(0)
2	0.5	13.15	10.89	— 4.52	2.1	— 2.7	— 0.6
2.5	0.5	12.71	10.02	— 5.38	1.4	— 3.2	— 1.8
3	0.5	10.89	8.71	— 4.36	2.7	— 2.6	0.1
3.5	0.5	10.02	7.50	— 5.04	2.7	— 3.0	— 0.3
4	1	10.02	5.700	— 4.32	2.5	— 2.6	— 0.1
5	1	7.50	4.504	— 3.00	2.3	— 1.8	0.5
6	1	5.700	3.078	— 2.622	2.7	— 1.6	1.1
7	1	4.504	2.251	— 2.253	1.9	— 1.3	0.6
8	1	3.078	1.688	— 1.390	1.7	— 0.8	0.9
9	1	2.251	1.163	— 1.088	1.6	— 0.7	0.9
10	1	1.688	0.740	— 0.948	1.4	— 0.6	0.8
11	1	1.163	(0.439)[2]	— 0.724	1.0	— 0.4	0.6

[1]) Berekend, zie de noot onder tabel X.
[2]) β is hier berekend op overeenkomstige wijze als de eerste α uit de tabel.

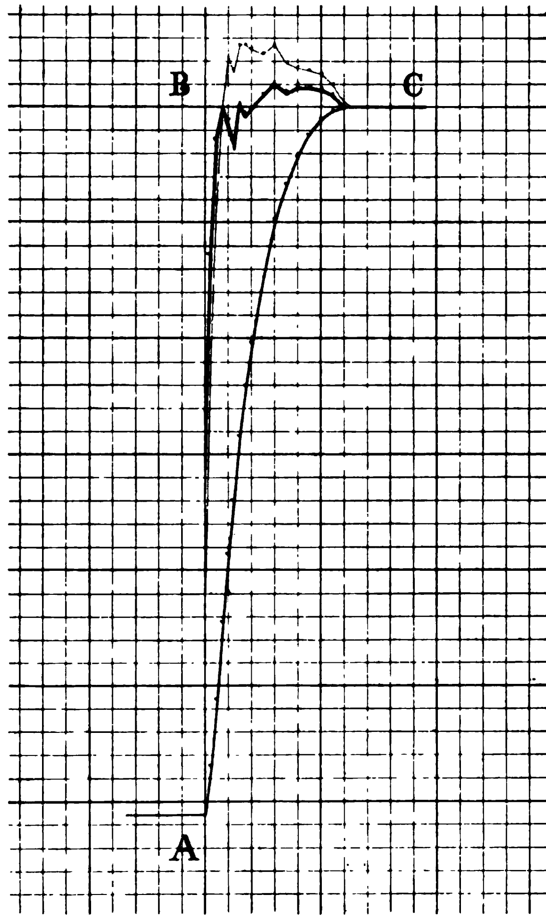


Fig. 5.

Snaar N^0. 14, Photogr. *A* 125, Tabel XIII en XIV.
Absc. 1 schaaldeel $= 2\sigma$, ordin. 1 schaaldeel $= 8{,}67 \times 10^{-9}$ Amp.

grooter bewegingssnelheden zal kunnen beschikken. Onlangs zijn wij er in geslaagd zeer regelmatige bewegingssnelheden van 1 M. per seconde te verkrijgen.

Aan het slot van dit hoofdstuk mogen wij er aan herinneren, dat een analyse der kromme alleen noodig is, wanneer men zeer zwakke stroomen in zeer korte tijden wenscht te meten. Zoodra de galvanometerstand minder gevoelig mag zijn, kan men met toepassing van een dempingsmethode, die vroeger reeds werd beschreven, krommen verkrijgen, die in minder dan 1σ de juiste stroomsterkte onmiddellijk registreeren.

7. *Absolute maten van de massa der snaar en den weerstand der snaarbeweging.*

Is eenmaal m als de schijnbare massa van het snaarbeeld in millimetermikrampère-eenheden bekend, dan kost het niet veel moeite, om de werkelijke massa der snaar in grammen te berekenen. Wij moeten daartoe eerst in formule (7) de waarden van T en c in de gewone eenheden van het [C.G.S.]-stelsel uitdrukken, en vervolgens moet er rekening gehouden worden met de omstandigheid, dat wel is waar het midden der snaar en dus ook het snaarbeeld rechtlijnig heen en weer schommelt, maar dat toch de beweging van den kwartsdraad in zijn geheel een samengestelder karakter draagt.

Noem m_1 de werkelijke massa der snaar in grammen, T_1 de periode in seconden en c_1 de gevoeligheid in centimeters uitslag van het midden der snaar per dyne, dan is

$$m_1 = m \times \left(\frac{T_1}{T}\right)^2 \times \frac{c}{c_1} \times \frac{\pi^2}{8} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (29)$$

De factor $\frac{\pi^2}{8}$ wordt veroorzaakt door de omstandigheid, die wij boven reeds noemden. Terwijl wij de methode, volgens welke het bedrag van den factor berekend wordt, zullen mededeelen, nadat eerst de snaarspanning zal zijn ter sprake gebracht, gaan wij thans over tot een nadere behandeling van de waarden van $\frac{T_1}{T}$ en $\frac{c}{c_1}$.

T stelt den tijd in millimeters voor, terwijl de bewegingssnelheid van den chassis V mM. per sec. bedraagt. De tijd in seconden is dus

$$T_1 = \frac{T}{V}$$

of

$$\frac{T_1}{T} = \frac{1}{V} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

Om de waarde van $\frac{c}{c_1}$ te bepalen, moeten wij rekening houden met de toegepaste vergrooting b, de magnetische veldsterkte H en de lengte der snaar l.

H is in [C. G. S.]-eenheden en l in centimeters uitgedrukt.

c is, gelijk vroeger reeds werd vermeld, de gevoeligheid, uitgedrukt in millimeters uitslag van het snaarbeeld per mikrampère, terwijl c_1 de gevoeligheid is, uitgedrukt in centimeters uitslag van het midden der snaar zelve per dyne.

De kracht, die den kwartsdraad doet afwijken, wanneer hij met

een stroom van 1 mikrampère wordt doorstroomd, bedraagt $\frac{Hl}{10^7}$ dynes. Dienovereenkomstig is

$$c = c_1 \times \frac{Hl}{10^7} \times 10b,$$

of

$$\frac{c}{c_1} = \frac{Hlb}{10^6} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (31)$$

Met behulp van de formules (29), (30) en (31) kunnen wij nu m_1 nader uitdrukken in m en wel

$$m_1 = \frac{\pi^2}{8}\, m \times \frac{Hlb}{10^6\, V^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (32)$$

De nauwkeurigheid, waarmede m_1 in grammen berekend kan worden, hangt uit den aard der zaak in de eerste plaats af van de nauwkeurigheid, waarmede m in $[mm—\mu A)$-eenheden bekend is, en verder van de nauwkeurigheid der waarden van H, l, b en V. De laatste grootheid komt in formule (32) in het kwadraat voor en zou dus een overwegende beteekenis kunnen hebben. Maar de door ons gebruikte tijdschrijvende inrichting werkt, zooals wij vroeger reeds opmerkten, met zóó groote nauwkeurigheid, dat wij de fouten in de waarde van V wel mogen verwaarloozen.

Ook l en b kunnen met genoegzame nauwkeurigheid worden gemeten, terwijl wij voor H het bedrag in rekening brengen, dat in hoofdstuk IV hiervoor is gevonden, te weten 17600 [C. G. S.].

De fout in het absolute bedrag van m_1 geloof ik op eenige weinige procenten te mogen stellen.

In formule (32) is

$$H = 17600,$$
$$l = 12{,}7,$$
$$b = 660,$$
$$V = 500,$$

waaruit volgt, dat $\quad m_1 = 7{,}28 \times 10^{-4}\, m \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (33)$

In hoofdstuk III werd gevonden:

voor snaar N°. 10 $m = 9{,}4 \times 10^{-3}$ $[mm — \mu A]$
„ „ „ 13 $m = 6{,}9 \times 10^{-3}$ „ „
„ „ „ 14 $m = 3{,}6 \times 10^{-3}$ „ „

Naar formule (33) wordt daaruit voor de massa der snaren in absolute maat berekend:

voor snaar N°. 10 $m_1 = 6{,}85 \times 10^{-6}$ gram.
„ „ „ 13 $m_1 = 5{,}02 \times 10^{-6}$ „
„ „ „ 14 $m_1 = 2{,}62 \times 10^{-6}$ „

Terloops zij hier opgemerkt, dat wij om geluiden te registreeren, gebruik maken van een zeer lichte, korte snaar: een 2,5 cM. langen, 1 μ dikken kwartsdraad, waarvan het gewicht op ongeveer $1,5 \times 10^{-7}$ gram mag worden geschat.

Uit de lengte l, den diameter d van den blanken kwartsdraad en het soortelijk gewicht s van kwarts kan het gewicht van het kwarts berekend worden als

$$g = \frac{d^2}{4} \pi l s.$$

Dit gewicht is wegens de onzekerheid van d slechts onnauwkeurig bekend. Maar in verband met de waarde van m_1 kan het ons toch dienen, om een globale voorstelling te verkrijgen van de gewichtsverhoudingen van kwarts en zilver in de snaar. Op deze wijze berekend vinden wij die verhouding in

snaar	10	als	1	kwarts	op	3.5	zilver
„	13	„	1	„	„	6.4	„
„	14	„	1	„	„	2.4	„

Wij gaan er thans toe over, den weerstand der snaarbeweging in absolute maat uit te drukken. Volgens de vroeger gegeven definitie is r de schijnbare weerstand der snaarbeweging in mikrampères, wanneer het snaarbeeld zich beweegt met een snelheid van 1 mM. weg per millimeter tijd.

Wij noemen r' den weerstand der snaarbeweging in dynes, wanneer het midden der snaar zich beweegt met een snelheid van 1 cM. per seconde.

De bovengenoemde eenheid r heeft betrekking op een veldsterkte H, een kwartsdraadlengte l, een vergrooting b en een bewegingssnelheid der schrijfvlakte van V.

Daar de kracht van $1 \mu A$ gelijk is aan $\frac{Hl}{10^7}$ dynes, kunnen wij schrijven:

$$r' = r \times \frac{Hl}{10^7} \times \frac{10\, b}{V}$$

of

$$r' = r \times \frac{Hlb}{10^6 V} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (34)$$

Vullen wij hierin weder de bovengenoemde waarden in voor H, l, b en V dan wordt

$$r' = 0,295\, r \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (35)$$

Het is onnoodig, hier van de electromagnetische demping de absolute maten aan te geven. Deze zijn reeds in hoofdstuk IV ter

sprake gekomen, waar zij ons gediend hebben, om het bedrag van H nauwkeurig te leeren kennen. Daarentegen mogen de absolute maten van de luchtdemping r'_a wel worden vermeld.

In hoofdstuk IV werd de luchtdemping gevonden

voor snaar N°. 10 $r_a = 0{,}0193$ $[mm - \mu A]$
„ „ „ 13 $r_a = 0{,}0174$ „ „
„ „ „ 14 $r_a = 0{,}0157$ „ „ .

Naar formule (35) wordt hieruit berekend

voor snaar N°. 10 $r'_a = 0{,}00569$ dynes.
„ „ „ 13 $r'_a = 0{,}00513$ „
„ „ „ 14 $r'_a = 0{,}00463$ „

Het schijnt mij niet ongewenscht toe, deze bedragen te vergelijken met die, welke men met behulp van de kinetische gastheorie zou kunnen berekenen. Doch daarbij zou moeten worden in aanmerking genomen, dat wij met r'_a behalve de luchtdemping nog andere oorzaken van demping hebben samengevat.

Deze oorzaken zijn drie in getal:

1°. Indien het magnetisch veld ongelijkmatig is, kunnen er tijdens een uitslag van den kwartsdraad wervelstroomen in de zilverlaag ontstaan.

2°. Indien de snaar para- of diamagnetisch is, kan zij door haar beweging stroomen induceeren in het ijzer der poolschoenen.

3°. Ook een onmagnetische snaar zal, wanneer zij doorstroomd wordt en zich beweegt, een electriciteitsbeweging in de poolschoenen induceeren.

Alle drie oorzaken zijn evenwel zoo gering, dat zij ten opzichte van de luchtdemping vermoedelijk wel mogen worden verwaarloosd.

8. *De spanning van den kwartsdraad* S.

Om in verschillende omstandigheden de spanning van den kwartsdraad te berekenen, beginnen wij met een bijzonder geval aan te nemen, en wel dat de draad sterk gespannen is en zich over haar geheele lengte in een homogeen magnetisch veld bevindt. Een constante stroom, die door den galvanometer gevoerd wordt, veroorzaakt een blijvende uitwijking van het midden van den draad, die daarbij den vorm van een kettinglijn aanneemt.

Noemt men de bedoelde uitwijking u_1, en de ponderomotorische kracht, die de draad ondervindt, i_1, dan is de spanning:

$$S = \frac{i_1 l}{8 u_1} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (36)$$

Hierin zijn S en i_1 in dynes uitgedrukt, terwijl de uitslag u_1 en de lengte l in centimeters zijn weergegeven.

Nu is

$$\frac{u_1}{i_1} = c_1, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (37)$$

waarin c_1, zooals reeds bij formule (29) werd vermeld, de gevoeligheid van den galvanometer beteekent, uitgedrukt in centimeters uitslag van het draadmidden per dyne.

Uit de formules (36) en (37) volgt, dat

$$S = \frac{l}{8c_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (38)$$

En uit (31) en (38) leiden wij af, dat de spanning is

$$S = \frac{Hl^2b}{8 \times 10^6 c} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (39)$$

Vullen wij weder voor H, l en b de waarden in, en wel zoo, dat $H = 17600$, $l = 12.7$ en $b = 660$, dan vinden wij $S = 234 \times \frac{1}{c}$ dynes, welke uitkomst, in grammen omgerekend, de waarde der spanning als

$$S = 0.239 \times \frac{1}{c} \text{ gram} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (40)$$

doet kennen.

Wij zien uit bovenstaande formules, dat de spanning omgekeerd evenredig is aan de gevoeligheid.

Bij een gevoeligheid $c = 1$, zou de spanning 239 m.G. bedragen. Nemen wij met THRELFALL[1]) aan, dat een dunne kwartsdraad een draagkracht bezit van 100 KG. per mM^2 doorsnede, dan zal bij gebruik van een snaar van 2.39 μ^2 doorsnede of 1.75 μ diameter de gevoeligheid van den galvanometer tot $c = 1$, d.i. dus tot 1 mM. uitslag voor 1 mikrampère knnnen worden verminderd, zonder dat de draad breekt. De sterkste spanning, die wij hebben toegepast bij snaar n°. 14, correspondeert met een gevoeligheid van 1 mM. uitslag voor 3×10^{-7} Amp., dus $c = 3.3$, terwijl de diameter der snaar 1.7 μ bedraagt.

Uit bovenstaande gegevens blijkt, dat de door ons gebruikte maximale spanning nog 3 maal geringer is dan de draagkracht der snaar. Wij merken hier op, dat de draagkracht alleen berekend is voor het kwarts, terwijl de zilverlaag, die ook iets zou kunnen bijdragen om de draagkracht te verhoogen, buiten beschouwing is gelaten.

---

[1]) Philosoph. Magaz. Vol. 30 (5), p. 99. 1890.

Snaar n°. 10 heeft blank een diameter van 2,4 μ. Hieruit laat zich berekenen, dat zij zóó mag worden gespannen, dat de gevoeligheid van den galvanometer tot een minimum van $c_{min} = 0{,}529$ wordt gereduceerd. Het maximum der praktisch bruikbare gevoeligheid is $c_{max} = 10^6$. De verhouding $\frac{c_{max}}{c_{min}} = 1{,}89 \times 10^6$ geeft de mogelijke variatie in gevoeligheid weer, die ontegenzeggelijk enorm mag worden genoemd.

Het bedrag van c_{max} geeft ons aanleiding om de daarmede correspondeerende spanning S_{min} ter sprake te brengen. Volgens formule (40) zouden wij voor $c = 10^6$ de spanning op $2{,}39 \times 10^{-6}$ gram, berekenen, een waarde, die ongerijmd mag heeten, daar het gewicht van de hier als voorbeeld gebruikte snaar n°. $10 = 6{,}85 \times 10^{-6}$ gram, d. i. bijna 3 maal meer bedraagt, en de spanning eener vertikaal uitgestrekte snaar immers in geen geval kleiner dan haar eigen gewicht kan zijn. Maar deze ongerijmde uitkomst kan gemakkelijk worden verklaard, wanneer wij bedenken, dat formule (40) alleen geldt, zoolang als de kwartsdraad strak gespannen blijft, en zich dus als een snaar gedraagt, hetgeen wij ook bij de berekening der spanning voorop hebben gesteld.

Wij moeten uit de verkregen resultaten besluiten, dat de kwartsdraad zich bij geringe spanning niet meer als een snaar beweegt. Er zijn voldoende gegevens, om te bewijzen, dat de beweging van den kwartsdraad zelfs dan nog niet volkomen met de trilling van een snaar overeenkomt, wanneer de gevoeligheid tot $c = 100$ is verminderd en dus de spanning ruim 300 maal grooter is dan het eigen gewicht van den draad.

Er mag niet uit het oog worden verloren, dat er behalve de invloed der spaninrichting, verschillende krachten zijn, die op den kwartsdraad werken. Indien de draad zoo dun is, dat zijn elasticiteit mag worden verwaarloosd, terwijl alleen de zwaartekracht in rekening behoeft te worden gebracht, dan zal hij bij volkomen verslapping den vorm eener kettinglijn aannemen. Is hij paramagnetisch, dan zal hij in het sterke, nimmer volmaakt homogene magnetische veld naar een der polen worden gebogen. En wanneer zijn elasticiteit niet mag worden verwaarloosd, zal hij vormen aannemen, die door den stand en de richting der uiteinden bij de bevestigingsplaatsen worden bepaald, terwijl bovendien een geringe torsie om de lengteas haar invloed kan doen gelden.

Wanneer men de spanning van den draad geleidelijk vermeerdert door het boveneinde van den draad opwaarts te schroeven, kan men

met het mikroskoop gemakkelijk het oogenblik waarnemen, waarop de draad recht getrokken is. Vóórdat de draad recht is, zal het draadmidden bij het strakker aanhalen der spaninrichting zich nagenoeg in een horizontaal vlak verplaatsen. Nadat de draad recht getrokken is, verplaatst het draadmidden zich tengevolge van de rekking van den draad, bovenwaarts en wel met de helft van het bedrag der verplaatsing van het draadeinde. Is de draad eenmaal recht getrokken, dan zal reeds een geringe spanningsvermeerdering hem noodzaken, zich als een gespannen snaar te bewegen.

De uitkomsten der berekening omtrent de spanning van den kwartsdraad zijn in overeenstemming met de verhouding, die er tusschen deze en den afstand der beide draadeinden bestaat. Van de meeste kwartsdraden mocht aangenomen worden, dat zij juist op de grens van het gestrekt zijn verkeerden, wanneer hun gevoeligheid correspondeerde met ongeveer 1 mM. uitslag voor 10^{-8} Amp. dus $c = 100$. Zeer geringe veranderingen in den onderlingen afstand der draadeinden brengen in dezen toestand reeds groote verschillen in gevoeligheid te weeg. Wanneer daarentegen de onderlinge afstand der draadeinden eenmaal zoover is verkort of verlengd, dat daardoor de gevoeligheid òf aanzienlijk vergroot is, bijv. tot 1 mM. uitslag voor 10^{-10} Amp., òf wel aanzienlijk verkleind tot 1 mM. uitslag voor 10^{-7} Amp., dan wordt de toestand gewijzigd. Dan kunnen groote verplaatsingen die met behulp der spaninrichting aan het boveneinde van den kwartsdraad worden medegedeeld, slechts betrekkelijk geringe veranderingen in de gevoeligheid veroorzaken.

Verder vertoont de gevoeligheid van den eenmaal gestrekten draad een toename, die omgekeerd evenredig is aan de lengtetoename. Zoo zal bijv. bij snaar n° 13 voor een rekking van 100 μ de gevoeligheid afnemen van $c = 100$, tot $c = 10$, en voor nogmaals 100 μ rekking van $c = 10$ tot $c = 5$. De gevoeligheden zijn omgekeerd evenredig aan de spanningen, zoodat wij mogen zeggen, dat de spanningstoenamen aan de lengtetoenamen evenredig zijn, hetgeen van een gespannen elastischen draad ook moet worden verwacht. Bij lengtetoenamen, die zich verhouden als $0 : 1 : 2$ verhouden zich de spanningstoenamen als $\left(\frac{1}{100}\right) : \frac{1}{10} : \frac{1}{5}$ of als $\left(\frac{1}{10}\right) : 1 : 2$.

Wij gaan thans over tot het afleiden van den factor $\frac{\pi^2}{8}$ in formule (29) en onderstellen daarbij weder, dat de snaar strak gespannen is en zich over haar geheele lengte in een homogeen magnetisch veld bevindt.

Volgens de wetten, die de trillingen eener snaar beheerschen, is

$$S = \frac{4lm_1}{\tau_1^2},$$

waarin τ_1 de periode in seconden beteekent, die zonder demping aanwezig zou zijn, terwijl, zooals vroeger reeds werd vermeld, S de spanning in dynes, l de lengte in centimeters en m_1 de werkelijke massa der snaar in grammen voorstelt.

Nu is volgens formule (38) ook $S = \frac{l}{8c_1}$, dus kunnen wij schrijven

$$\frac{4lm_1}{\tau_1^2} = \frac{l}{8c_1}$$

of

$$m_1 = \frac{\tau_1^2}{32c_1} \quad \text{. . . . . (41)}$$

Uit formule (4) weten wij, dat $\tau = 2\pi\sqrt{mc}$ of wel $m = \frac{\tau^2}{4\pi^2 c}$, waaruit in verband met formule (41) volgt, dat

$$\frac{m_1}{m} = \left(\frac{\tau_1}{\tau}\right)^2 \times \frac{c}{c_1} \times \frac{\pi^2}{8},$$

en daar $\frac{\tau_1}{\tau} = \frac{T_1}{T}$ is, mogen wij ook schrijven:

$$m_1 = m \times \left(\frac{T_1}{T}\right)^2 \times \frac{c}{c_1} \times \frac{\pi^2}{8}.$$

Bovenstaande formule is identisch met formule (29), waardoor het bewijs geleverd is, dat de door ons gezochte factor inderdaad $\frac{\pi^2}{8}$ is.

Wij veroorloven ons hier een uitweiding over de berekening van den gezochten factor voor het geval, dat de beweging van den kwartsdraad afwijkt van de trilling eener snaar. Daarbij blijven wij echter steeds aannemen, dat de draad zich over zijn geheele lengte in een homogeen magnetisch veld bevindt.

In de eerste plaats kan gemakkelijk worden aangegeven, wanneer de gezochte factor gelijk aan de eenheid moet zijn. De gespannen draad zou zich daarbij steeds loodrecht op zijn lengterichting moeten verplaatsen, waarbij hij dan in zijn geheel juist dezelfde bewegingen zou moeten volbrengen, die in werkelijkheid alleen door het snaarmidden worden uitgevoerd.

In de tweede plaats wenschen wij de berekening te maken voor het geval, dat de beide helften van den draad na een uitslag de twee

opstaande zijden van een gelijkbeenigen driehoek vormen, terwijl wij aannemen, dat de bewegingen, die het midden van den draad maakt, overeenkomen met de bewegingen van het middenpunt eener snaar. De gezochte factor krijgt dan de waarde van $^3/_2$ en wordt op de volgende wijze gevonden.

Het arbeidsvermogen van beweging van den draad wordt berekend, terwijl deze in de phase van snelste beweging verkeert. De snelheid van het midden van den draad zij daarbij v_1, en de massa xm_1 zij gelijkmatig over de geheele lengte van den draad verdeeld. Onder deze omstandigheden en steeds bij de veronderstelling dat de beide helften van den draad rechte lijnen blijven, is het arbeidsvermogen van beweging

$$E = \frac{xm_1 v_1^2}{6} \quad \text{. . . . . (42)}$$

De eerstgenoemde denkbeeldige draad voor welken wij den gezochten factor als 1 hebben leeren kennen, hebbe de massa m_1 en volbrenge dezelfde bewegingen als het middenpunt van den laatstgenoemden. Dan is zijn arbeidsvermogen in dezelfde phase van beweging

$$E_1 = \frac{m_1 v_1^2}{2} \quad \text{. . . . . (43)}$$

Noem den blijvenden uitslag u_1, en de totale ponderomotorische kracht $= k_1$, dan is de arbeid, dien de ponderomotorische kracht heeft verricht, wanneer een uitslag is volbracht,

in het eerste geval $\quad E_1 = k \times u_1$,

in het tweede geval $\quad E = k \times \frac{1}{2} u_1$,

waaruit volgt, dat $\quad E_1 = 2E$ . . . . (44)

Uit de formules (42), (43) en (44) volgt nu dat

$$\frac{xm_1 v_1^2}{3} = \frac{m_1 v_1^2}{2}$$

dus $x = \frac{3}{2}$.

9, *De bruikbaarheid van den snaargalvanometer voor bepaalde doeleinden.*

In sommige opzichten kan het ter beoordeeling van de bruikbaarheid van een galvanometer gewenscht zijn, diens normaalgevoeligheid te kennen.

Deze wordt berekend [1]) naar de formule

---

[1]) Zie formule (5) in Ann. d. Phys. 12. p. 1063. 1903.

$$E_2 = \frac{a}{10t^2 Iv\sqrt{w}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (45)$$

waarin E_2 de normaalgevoeligheid,

a de uitslag in millimeters,

t de periode eener geheele schommeling (∼) in seconden, berekend voor ongedempte slingeringen [1]),

I de stroomsterkte in Ampères,

v de mikroskopische vergrooting, en

w de inwendige geleidingsweerstand in Ohms beteekent.

Naar aanleiding van een lezenswaardig opstel van WALTER P. WHITE [2]) merken wij op, dat het begrip *normaalgevoeligheid* volkomen scherp in een formule is gedefinieerd en dus geen aanleiding behoeft te geven tot misverstand. Het genoemde begrip kan van groot nut zijn ter beoordeeling van eventueele veranderingen, die aan een bestaanden galvanometer kunnen worden aangebracht, of die bij de constructie van een nieuw instrument met voordeel kunnen worden toegepast. In de normaalgevoeligheid bezit men een zeer te waardeeren, belangrijk gegeven van een galvanometer, maar het behoeft nauwelijks te worden gezegd, dat daardoor de bruikbaarheid van het instrument nog op verre na niet is bepaald.

Bij de beoordeeling van de bruikbaarheid spelen immers nog tal van eigenschappen een groote rol, zooals b.v. de praktisch bereikbare inwendige weerstand, de grootte der demping, de constantie van het nulpunt, de evenredigheid der uitslagen aan de stroomsterkten enz.

De normaalgevoeligheid bedraagt

van draad 10.	10^6,
„ „ 13.	$1{,}4 \times 10^6$,
„ „ 14.	2×10^6,
„ „ 20 (in hoofdstuk 7 terloops genoemd)	$2{,}1 \times 10^6$.

Slaagde men er in, een aluminiumdraad te vervaardigen van 1μ diameter en 12,7 cM. lengte, d. i. dus van gelijke lengte als elk der drie eerstgenoemde kwartsdraden, dan zou men een galvanometer

---

1) In Ann. d. Phys. t. a. p. hebben wij met t den duur eener geheele schommeling (∼) aangeduid. Door deze qualificatie is uitgedrukt, dat onze formules slechts voor een periodische beweging in aanmerking komen. Het komt ons gewenscht voor, thans nog uitdrukkelijk daarbij te vermelden, dat de periode t voor ongedempte schommelingen berekend moet zijn.

2) WALTER P. WHITE. Sensitive moving coil galvanometers. The physical review vol. 19, n°. 5, p. 305. 1904.

verkrijgen, waarvan de inwendige weerstand 5180 Ohm en de normaalgevoeligheid 35×10^{6} bedroeg.

Wij moeten thans nog eenige andere voorwaarden bespreken, waardoor de bruikbaarheid van den snaargalvanometer voor verschillende doeleinden wordt bepaald.

Men kan de methoden van galvanometrisch onderzoek onderscheiden in:

I. Die, waarbij een schommelende uitslag wordt vereischt en

II. Die, waarbij de uitslag liefst aperiodisch moet volgen.

De eerstgenoemde methoden worden weder onderscheiden in I*A*, die met een langzame periode, zooals in een gewonen ballistischen galvanometer, en I*B*, die met een snelle periode, zooals in den optischen telephoon van MAX WIEN en den vibratie-galvanometer van RUBENS.

De onder I*A* genoemde methoden worden toegepast bij de meting van capaciteiten en bij de meting van kleine tijden naar POUILLET, in 't algemeen steeds dan, wanneer een geringe hoeveelheid electriciteit gemeten moet worden.

Nu maken de eigenschappen van den snaargalvanometer het ook reeds mogelijk, deze geringe hoeveelheden electriciteit te meten bij een aperiodischen uitslag. Inderdaad is, als de electrische stroom slechts kort genoeg duurt, de uitslag der snaar evenredig aan de hoeveelheid doorgevoerde electriciteit.

Voor de geringste hoeveelheid electriciteit, die nog kan worden aangetoond, werd bij een vroegere gelegenheid [1]) als uitkomst van een ruwe berekening gevonden 5×10^{-12} Ampèreseconden, overeenkomende met de lading van een bol van 4,5 cM. straal bij den potentiaal van 1 Volt. Deze berekening gold een uitslag van 0,1 mM. van snaar n°. 10. Bij snaar n°. 18 hebben wij de directe meting werkelijk uitgevoerd. De gevoeligheid bleek nog iets grooter te zijn: 1 mM. uitslag voor 4×10^{-11} Coulombs, zoodat met dezen draad een hoeveelheid van 4×10^{-12} Coulombs aantoonbaar is.

Maar de gevoeligheid voor geringe hoeveelheden electriciteit zou nog aanzienlijk worden verhoogd, wanneer men de demping der snaarbeweging kon opheffen of verminderen, bijv. door de snaar in een luchtledige ruimte te sluiten. Wij zouden dan een langzaam schommelenden kwartsdraad verkrijgen, die duizenden malen gevoeliger zou zijn dan de gevoeligste thans bestaande ballistische galvanometers.

I*B*. De snaargalvanometer kan op voortreffelijke wijze als optische

[1]) Zie deze „Verslagen" 12, p. 880. 1904.

telephoon of als vibratie-galvanometer dienst doen, en dus met voordeel den telephoon vervangen zoowel ten behoeve van de meting van zelfinducties als van electrolytische weerstanden.

Voor het eerstgenoemde doel heb ik hem met goed gevolg gebruikt [1]), toen in de plaats van den verzilverden kwartsdraad een dunne metaaldraad tusschen de polen van den electromagneet was gespannen. Het bleek zeer gemakkelijk te zijn, de periode der snaartrillingen met die der gebruikte wisselstroomen te doen overeenkomen. In eenige seconden heeft men de snaarspanning nauwkeurig tot op het gewenschte bedrag verhoogd of verlaagd; en voor mijn doel lieten noch de gevoeligheid noch de zekerheid van de aflezing iets te wenschen over.

Mocht het noodig zijn, de gevoeligheid te vergrooten, dan zou men een luchtledig kunnen aanbrengen, waardoor men in staat zou worden gesteld, om minder gedempte trillingen te verkrijgen ook van den lichtsten kwartsdraad. Verder moet worden opgemerkt, dat een luchtledig niet altijd noodig is, om weinig gedempte slingeringen te voorschijn te roepen, en wel in 't bijzonder niet, wanneer men wisselstroomen van zeer kleine periode bijv. van 0,001 seconde en kleiner aanwendt. Want hoe strakker men den kwartsdraad spant, des te geringer wordt de dempingsverhouding.

II. De methoden, waarbij de galvanometeruitslag liefst aperiodisch moet volgen, worden onderscheiden in II*A*, die met langzamen en II*B*, die met snellen uitslag.

II*A*. Van die met langzamen uitslag kiezen wij twee voorbeelden: de meting van stroomen met grooten uitwendigen weerstand, zooals zij bij het onderzoek van isolatie-weerstanden toegepast wordt en de meting van stroomen met geringen uitwendigen weerstand, zooals die bij het onderzoek van thermostroomen wordt uitgevoerd.

Bij deze beide metingen kunnen uitslagen van langen duur bijv. van 10 of 20 seconden met goed gevolg worden aangewend. Daarbij speelt de normaalgevoeligheid van den kwartsdraad in den galvanometer, zooals die thans met de sterke luchtdemping in het Leidsche laboratorium is opgesteld, geen rol meer. De massa heeft in deze omstandigheden slechts een geringen invloed op de beweging van den draad en de snelheid van den uitslag wordt in hoofdzaak bepaald door de hoegrootheid der demping. Deze wordt bij de meting van isolatieweerstanden alleen door de wrijving der lucht beheerscht.

---

[1]) Ueber Nervenreizung durch frequente Wechselströme. PFLÜGER's Archiv f. d. ges. Physiol. 82, S. 101, 1900. Zie ook „Onderzoekingen" Physiol. laborat. Leiden. 2e R. IV en V.

Kon men door het aanbrengen van een luchtledige ruimte de beweging van den kwartsdraad op de grens der aperiodiciteit brengen, en daarbij door voldoend geringe spanning den kwartsdraad langzaam laten uitslaan, dan zou men een instrument verkrijgen, waarmede men duizenden malen grootere isolatieweerstanden meten kon dan thans met de gevoeligste galvanometers mogelijk is,

Bij de metingen van thermostroomen komen sommige der goede eigenschappen van den snaargalvanometer 't minst tot haar recht. Men stuit bij deze metingen behalve op het bezwaar der luchtdemping nog op dat der electromagnetische demping, die al spoedig zeer aanzienlijk wordt.

De electromagnetische demping is bij onveranderde veldsterkte omgekeerd evenredig aan den geleidingsweerstand der keten. Bij draad n°. 10 verhouden zich bij een geleidingsweerstand van 10000 Ohm in de gesloten keten de luchtdemping en de electromagnetische demping als 1 : 0,6. Meet men een isolatieweerstand, dan blijft de electromagnetische demping achterwege en zal deze draad ongeveer 15 seconden noodig hebben voor een uitslag, wanneer de gevoeligheid geregeld is op 1 mM. voor 10^{-11} Amp. Bij de meting van een thermostroom, waarbij de uitwendige weerstand in de keten verwaarloosd mag worden en alleen met den galvanometerweerstand van 10000 Ohm behoeft te worden gerekend, zal bij dezelfde gevoeligheid de duur, die voor een uitslag wordt vereischt, 1,6 maal grooter dus 24 sec. zijn. Stelt men tot voorwaarde, dat de duur van een uitslag het bedrag van 15 seconden niet mag overschrijden, dan zal men zich met een 1,6-maal geringere gevoeligheid moeten tevreden stellen, en 1 mM. uitslag verkrijgen voor $1,6 \times 10^{-11}$ Amp. of voor $1,6 \times 10^{-7}$ Volt.

Daar 0,1 mM. uitslag praktisch nog goed kan worden waargenomen, zal men met den thans bestaanden galvanometer bij de meting van thermostroomen nog spanningen van $1,6 \times 10^{-8}$ Volt kunnen aantoonen.

Het aanbrengen van een luchtledige ruimte zou de gevoeligheid voor het aantoonen van geringe spanningen slechts weinig vergrooten, en het minimum niet verder terugbrengen dan tot $0,6 \times 10^{-8}$ Volt. Ook het gebruik van een kwartsdraad met geringeren weerstand zal slechts weinig verandering in deze gevoeligheid kunnen brengen. Wordt de geleidingsweerstand van den kwartsdraad n-maal geringer, dan wordt het kleinste waarneembare spanningsverschil $\left(\frac{1}{n} + 0,6\right)$ $\times 10^{-8}$ Volt.

Doch er zijn twee middelen ter vergrooting van de gevoeligheid

voor een spanningsverschil, die hier nader moeten worden vermeld. Zij bestaan in het verzwakken der veldsterkte en het verkorten van den kwartsdraad.

Wij veronderstellen, dat de snaar zich in een luchtledige ruimte bevindt, zoodat de demping harer beweging alleen door electromagnetische invloeden wordt veroorzaakt. Verder wordt weder aangenomen, dat de uitslagen aperiodisch zijn en zóó langzaam geschieden, dat de invloed van de massa der snaar op de snelheid harer beweging mag worden verwaarloosd. Wanneer nu onder bovengenoemde voorwaarden de veldsterkte a-maal en tegelijkertijd de snaarspanning a^2-maal wordt verminderd, zal bij gelijken duur van een uitslag de gevoeligheid a-maal worden vergroot.

Maar het kan gemakkelijk worden aangetoond, dat een nuttige vermindering der veldsterkte niet zeer ver kan worden doorgevoerd. Want men moet bedenken, dat de invloed van de massa der snaar op de snelheid harer beweging alleen dan mag worden verwaarloosd, indien er een sterke demping aanwezig is.

Wanneer men door vermindering der veldsterkte voortdurend de demping vermindert, en toch de aperiodiciteit van den uitslag wenscht te behouden, zal men ten slotte genoodzaakt worden den kwartsdraad bij een gelijk blijvenden geleidingsweerstand nog lichter te maken dan hij thans reeds is.

Wij kunnen bovenstaande beschouwingen in meer algemeenen vorm weergeven en tevens het bereikbare maximum van gevoeligheid voor thermo-stroomen in absolute maat berekenen, wanneer wij als volgt te werk gaan.

Wij stellen als eisch, dat de uitslagen van den draad aperiodisch moeten zijn, en dat de duur van een uitslag niet langer dan een vooraf bepaalden tijd bijv. 10 seconden mag bedragen. Daarbij worden de gunstigste verhoudingen verkregen, wanneer men de beweging van den draad juist op de grens der aperiodiciteit brengt.

Verder nemen wij aan, dat van de dempende invloeden alleen de electromagnetische demping in rekening behoeft te worden gebracht, hetzij omdat de draad zich in het luchtledige bevindt, hetzij omdat de electromagnetische demping sterk is toegenomen, zoodat de luchtdemping ten opzichte daarvan mag worden verwaarloosd.

Op de grens der aperiodiciteit geldt de formule, die aan het slot van hoofdstuk IV is genoemd:

$$c = \frac{4m}{r^2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (26)$$

en verder nog

$$\mathbf{T} = \frac{2m}{r},$$

waarin $\mathbf{T}$ de tijdsconstante voorstelt.[1])

Beide formules hebben betrekking op het $[mm - \mu A]$ stelsel. Drukken wij r_1 in dynes, m_1 in grammen en $\mathbf{T}_1$ in seconden uit, dan krijgen wij

$$r_1 = \frac{l^2H^2}{w} \times \frac{2}{\pi} \times 10^{-9} \text{ dynes} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (46)$$

$$c = \frac{m_1 lH}{r_1{}^2} \times \frac{32}{\pi^2} \times 10^{-6}\, b \text{ millimeters per mikrampère.} \quad . \quad (47)$$

en

$$\mathbf{T}_1 = \frac{m_1}{r_1} \times \frac{16}{\pi^2} \text{ seconden} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (48)$$

Uit de formules (46), (47) en (48) wordt afgeleid, dat

$$c = \frac{w}{Hl} \times 10^3\pi \times b\,\mathbf{T}_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (49)$$

Noemt men c_s de gevoeligheid voor een spanningsverschil en wel uitgedrukt in millimeters uitslag per mikro-Volt, dan is

$$c = c_s\, w$$

waaruit in verband met formule (49) volgt, dat

$$c_s = \frac{1}{Hl} \times 10^3\pi \times b\,\mathbf{T}_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (50)$$

Verder leiden wij uit de formules (46) en (48) af, dat

$$\mathbf{T}_1 = \frac{m_1 w}{l^2H^2} \times \frac{8 \times 10^9}{\pi} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (51)$$

De beide laatstgenoemde formules (50) en (51) verstrekken ons alle gegevens, om op gemakkelijke wijze den invloed na te gaan, die verschillende veranderingen in den galvanometer uitoefenen op diens gevoeligheid voor thermostroomen.

In de eerste plaats wijzen op de omstandigheid, dat het dikker of dunner maken van een draad geen wijziging van de gevoeligheid c_s ten gevolge heeft, wanneer slechts het produkt $m_1 w$ in formule (51) onveranderd blijft. Maakt men van een metaaldraad gebruik, dan blijft, als men steeds draden van hetzelfde metaal en van dezelfde lengte neemt, de waarde $m_1 w$ vanzelf onveranderd, hoe men ook de dikte van den draad wijzigt. Het kan een voordeel opleveren, een zwaren, dikken draad te gebruiken, daar hierbij de luchtdemping verwaarloosd mag worden, zonder dat de draad in het luchtledige

1) Zie FLEMING, t. a. p. p. 377 en volg.

behoeft te worden geplaatst. Ook kunnen de praktische moeilijkheden van het aanbrengen van een zeer zwakke spanning hier wellicht met behulp van een veerende spaninrichting beter worden opgelost dan bij gebruik van een dunnen draad.

In de tweede plaats wijzen wij er op, dat volgens formule (50) de gevoeligheid c_s omgekeerd evenredig is aan de veldsterkte en de draadlengte.

Wij wijden eerst onze aandacht aan de veldsterkte en denken ons daarbij den draad van onveranderlijke lengte $l = 12,7$ cM. De vraag, tot hoe ver de veldsterkte onder deze voorwaarden mag worden verminderd, kan beantwoord worden met behulp van formule (51).

Om de gevoeligheid tot een maximum op te voeren, moet de veldsterkte tot een minimum worden teruggebracht. Zijn $\mathbf{T}_1$ en l constant, dan moet daarbij volgens (51) $m_1 w$ tot een minimum worden gemaakt. Wanneer men een draad van een homogene substantie gebruikt, wordt $m_1 w$ alleen door den aard der stof bepaald, zoodat de vraag naar het minimum van H teruggebracht wordt tot de vraag, welke stof het minimum van $m_1 w$ veroorzaakt. Dit is, voor zooverre ik kan nagaan, aluminium, dat voor $l = 12,7$ cM., een waarde van $m_1 w_{Al} = 1,394 \times 10^{-3}$ heeft.

Nemen wij voor $\mathbf{T}_1$ de waarde van 2,5 sec. aan, dan is na 10 seconden de uitslag bijna volbracht. Er moet dan nog een afstand ter waarde van 1,85 $^0/_0$ van den totalen uitslag worden afgelegd. Na 12,5 sec. is deze laatste afstand gereduceerd tot 0,68 $^0/_0$, na 15 seconden tot 0,25 $^0/_0$ van den totalen uitslag.

Stellen wij nu in formule (51) $\mathbf{T}_1 = 2,5$, $l = 12,7$ en $m_1 w$ als minimum $= 1,394 \times 10^{-3}$, dan wordt het minimum van H berekend op 940 [C. G. S.].

Volgens formule (50) wordt dan daaruit het maximum der gevoeligheid berekend op $c_s = 434$ mM. per mikrovolt.

Wij wenden ons thans tot de verkorting van l. Werd er bij de nuttige verkleining van H spoedig een grens bereikt, dit is niet het geval bij de verkorting van l, die, zoolang men niet op praktische bezwaren stuit, tot een willekeurige mate mag worden doorgevoerd. Maakt men l korter bijv. a-maal, dan worden daardoor zoowel de massa als de geleidingsweerstand elk a-maal verkleind. Het bedrag van $m_1 w$ wordt dus a^2-maal kleiner, zoodat $\mathbf{T}_1$ onveranderd blijft (formule 51) en de gevoeligheid c_s (formule 50) a-maal wordt vergroot.

Er zij ons nu nog een laatste opmerking veroorloofd omtrent de beide formules (50) en (51). Wij veronderstellen eerst, dat zij beide gelden, en dat de waarden van m_1, w, l en H zoo gekozen zijn,

dat $T_1 = 2{,}5$. Daarna nemen wij aan, dat de massa m_1 veranderd wordt, terwijl al het overige in het instrument, dus ook w, constant blijft, en vragen ons af, hoe daardoor de beweging van den draad wordt gewijzigd. Wordt m_1 vergroot, dan wordt de beweging van den draad oscilleerend. Wordt m_1 verkleind, dan blijft de beweging aperiodisch maar overschrijdt zij de grens der aperiodiciteit. De duur van den uitslag wordt verlengd, terwijl de gevoeligheid onveranderd blijft.

Dit laatste komt met den feitelijken toestand in den door mij gebruikten snaargalvanometer overeen. De massa van den kwartsdraad is in werkelijkheid zeer gering. Was zij $= 0$, dan zou de duur van den uitslag juist dubbel zoo groot zijn, als wanneer m_1 het gewenschte bedrag bezat [1]). Het heeft dus in deze omstandigheden een voordeel, de massa van den draad tot op een zeker bedrag te verhoogen.

Snaar n°. 18 heeft een massa en een luchtweerstand, die niet nauwkeurig zijn gemeten, doch niet veel van de overeenkomstige waarden van snaar n°. 10 zullen verschillen. Haar geleidingsweerstand is echter ongeveer 2 $\times$ geringer en bedraagt 5100 Ohm. Bij een uitslagduur van ongeveer $^1/_2$ minuut is de gevoeligheid $c_s = 20$ mM. per mikro-Volt. Kon ik de massa dezer snaar doelmatig vergrooten, dan zou ik bij onveranderde gevoeligheid de beweging op de grens der aperiodiciteit brengen en een uitslagduur van ongeveer 15 seconden verkrijgen.

Hier mag worden opgemerkt, dat draad n°. 18 gemakkelijk zóó zwak kan worden gespannen, dat zijn uitslagduur op ongeveer één minuut wordt gebracht, waarbij dan de gevoeligheid verhoogd wordt tot $c_s = 40$ mM. per mikro-Volt. Daar, zooals de photogrammen bewijzen, 0,1 mM. nog kan worden afgelezen, kan met draad 18 feitelijk nog een spanning van $2{,}5 \times 10^{-9}$ Volt worden aangetoond. Ook bij deze geringe spanning van den draad blijft het nulpunt constant, terwijl het beeld van den kwartsdraad bij het verschuiven over een vrij lang stuk der schaal scherp blijft. Het mag merkwaardig heeten, dat men in staat is, een hangend draadje van slechts eenige duizendsten milligrammen gewicht met de grootste regelmatigheid zóó langzaam te verplaatsen.

II*B*. Wij komen nu aan de methoden, waarbij de galvanometeruitslag aperiodisch en tegelijk snel moet plaats hebben.

---

1) De tijdconstante verdubbelt, wanneer $m_1 = 0$, zie FLEMING t. a. p.
Er behoeft nauwelijks aan te worden herinnerd, dat bij de meting van isolatieweerstanden de vergrooting van m_1 juist hetzelfde voordeel zal kunnen opleveren als boven voor de meting van thermostroomen is vermeld.

Ten opzichte hiervan mag de galvanometerweerstand, zelfs die van draad n°. 14 gering worden genoemd. Het voor den te meten stroom beschikbare, door de zenuwactie veroorzaakte potentiaalverschil is belangrijk grooter dan bij het onderzoek naar het menschelijk electrocardiogram te voorschijn komt, maar de duur van een zenuwactiestroom is korter, en wordt door slechts weinige duizendsten seconden gemeten.

Deze gegevens wijzen ons den weg bij de keuze van een kwartsdraad. In de eerste plaats zien wij gemakkelijk in, dat de verschillen in den geleidingsweerstand van de kwartsdraden onderling slechts een onbeteekenenden invloed kunnen uitoefenen op de intensiteit van den actiestroom, daar immers de zenuwweerstand zelf in de keten overwegend is. Verder moet de uitslag van den kwartsdraad zeer snel zijn, de spanning dus groot en daar een oscilleerende uitslag moet worden vermeden, zal het gewenscht zijn de spanning op zoodanige wijze te regelen, dat de snaarbeweging op de grens der aperiodiciteit wordt gebracht. Doch ook in deze omstandigheden is de uitslag nog niet snel genoeg om den zenuwactiestroom nauwkeurig weer te geven. Wij moeten daarom middelen aanwenden, die ons in staat stellen, om de snelheid van den uitslag te vergrooten, zonder dat de beweging oscilleerend wordt. Men zal moeten trachten de demping te vergrooten en kan daartoe met goed gevolg de vroeger door ons beschreven „condensator methode" toepassen. [1])

Hier komen wij dus tot eischen, die tegenovergesteld zijn aan die, welke wij bij de boven behandelde methoden herhaaldelijk hebben moeten stellen. Terwijl wij toen het aanbrengen van een luchtledig als een belangrijk voordeel moesten beschouwen, wordt nu juist de vergrooting der demping een dringende behoefte.

Onder deze omstandigheden komt het begrip van de normaalgevoeligheid tot zijn volle recht, en men mag kortweg zeggen, dat van een aantal draden van gelijken geleidingsweerstand die met de grootste normaalgevoeligheid de meest verkieslijke is. Is de uitwendige weerstand in de keten groot ten opzichte van den galvanometerweerstand, dan zal van een aantal draden met gelijke normaalgevoeligheid die met den meesten geleidingsweerstand moeten worden verkozen.

Voor het onderzoek van den actie-stroom eener kikvorschzenuw moet dus van de drie meer genoemde draden N°. 14 bovenaan worden gesteld, daar zoowel het bedrag der normaalgevoeligheid als dat van den weerstand van dezen draad de overeenkomstige bedragen der beide andere draden overtreffen.

[1]) Zie deze „Verslagen" 13, p. 284. 1904.

Ten slotte mogen nog eenige opmerkingen volgen over de wijze, waarop men de snelheid van den uitslag tot een maximum kan opvoeren. Een groote snelheid wordt in 't algemeen ten koste van de gevoeligheid verkregen. Maar er zijn een aantal onderzoekingen met name het registreeren van geluiden [1]), waarbij de gevoeligheid van den snaargalvanometer zonder bezwaar zeer aanzienlijk mag worden verkleind. Zelfs wanneer de snaar, op gevaar af van te breken, maximaal gespannen wordt en dus haar gevoeligheid tot een minimum is gereduceerd, kunnen betrekkelijk zwakke geluiden het snaarbeeld nog uit het gezichtsveld slaan.

Door snaar N°. 14 strak te spannen, konden wij haar een oscilleerende beweging mededeelen, welker periode $T = 1{,}41\ \sigma$ bedroeg. Wanneer de oscillaties met behulp van de condensatormethode werden gedempt, kon een uitslag worden verkregen, die in den tijd van $0{,}8\ \sigma$ tot stand kwam en dan tot op een fout van 3 °/₀ aan de te meten stroomsterkte evenredig was [2]). Verlangde men een nauwkeurigheid van 0,3 °/₀, dan moest men zich met een uitslagduur van $2{,}2\ \sigma$ tevreden stellen. De gevoeligheid was hierbij 1 mM. uitslag voor 3×10^{-7} Ampère.

Uit de opgaven van het vorige hoofdstuk blijkt, dat in bovengenoemde omstandigheden de spanning van snaar N°. 14 nog 3 × kan worden vergroot, voor dat haar draagkracht wordt bereikt. Spant men de snaar dus zoo sterk, dat zij op het punt is te breken, dan zullen haar uitslagen $\sqrt{3}$-maal sneller worden, zoodat haar oscillaties een periode van $T = 0{,}815\ \sigma$ zullen vertoonen. Praktisch hebben wij echter de spanning van snaar N°. 14 niet zoo hoog opgevoerd.

De vraag om snellere oscillaties te verkrijgen werd eenvoudig opgelost door van een korteren draad gebruik te maken. Snaar n°. 20, die boven reeds ter sprake kwam, heeft een diameter van 1 μ en is 25 mM. lang. Bij een doelmatige spanning, die zonder gevaar van breken kon worden toegepast, vertoonde zij bij een gevoeligheid van 1 mM. uitslag voor 10^{-5} Ampère oscillaties van een periode van $0{,}31\ \sigma$.

Deze periode komt overeen met die van een toon van 3230 trillingen per seconde, dus ongeveer *gis*⁴ of bijna de hoogsten toon van de gewone piano. Wij moeten hierbij opmerken, dat men de snaar nog verkorten en strakker spannen kan, zoodat men gemakkelijk een veel hooger trillingsgetal kan bereiken, terwijl verder ook niet uit het oog mag worden verloren, dat een snaar met langzamen

[1]) Over de methode om geluiden te registreeren, zie deze „Verslagen" XII p. 876. 1904.

[2]) Zie deze „Verslagen" 13, p. 289, 1904.

uitslag toch zeer nauwkeurig geluidstrillingen van hooge frequentie kan registreeren. Zoo gaven de snaren N°. 10, 13 en 14 bij zwakke spanningen en langzame uitslagen de geluidsgolven weer van een stemvork van 2380 geheele trillingen per seconde. De geregistreerde periode was ongeveer 24-maal korter dan de eigen periode van den kwartsdraad. Wanneer dezelfde verhouding van perioden geldt bij gebruik van snaar N°. 20, dan zal deze gemakkelijk in staat moeten zijn, tonen van 77000 geheele trillingen per seconde weer te geven. Bij een latere gelegenheid hoop ik op het registreeren van geluiden nader terug te komen. Ook zal een bespreking van de praktische uitvoering van eenige der boven beschreven proeven en een beschrijving van verschillende modellen van den snaargalvanometer tot een volgende verhandeling moeten worden uitgesteld.

Voor de Bibliotheek worden aangeboden: 1°. door den Heer Wind namens den Directeur van het Kon. Nederlandsch Meteorologisch Instituut: *a*. Observations Néerlandaises pour les études internationales des nuages en 1896—1897. *b*. Maandelijksch Overzicht der weersgesteldheid in Nederland. 1e Jaargang 1904; 2°. door den Heer Jan de Vries de dissertatie van Mej. A. A. Dalhuizen: „Over eenige aantallen van kegelsneden, die aan acht voorwaarden voldoen"; 3°. door den Heer K. Martin de dissertatie van den Heer A. L. Zaalberg: „Differentiaal-meetkundige eigenschappen van stralenstelsels"; 4°. door den Heer Hugo de Vries: „Species and Varieties. Their origin by mutation. Lectures delivered at the University of California by Hugo de Vries. Edited by Daniel Trembly Mac Dougal"; 5°. door den Heer A. F. Holleman de dissertatie van den Heer C. H. Sluiter: „Het mechanisme van eenige organische reacties."

De vergadering wordt gesloten.

ERRATUM.

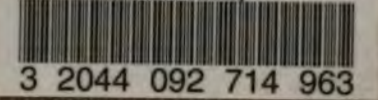
Blz. 620, r. 18 v. o. staat: 0.272035, lees: 0.272535.
„ 621, „ 7 „ „ „ die de ster, lees: waarvan de ster der koorde.
„ 623, in het midden „ $m^2 = 1.8.06$, lees: 18.06.

(11 Mei 1905).

REGISTER.

BOEKDRUKKERIJ
DE ROEVER KRÖBER & BAKELS
AMSTERDAM.




3 2044 092 714 963